Emil Luca
Mihai Chiriac

Mitachi Strat
Virgil Bărboiu

Analiza structurală prin metode fizice

vol. II

EMIL LUCA
MIHAI CHIRIAC
MITACHI STRAT
VIRGIL BĂRBOIU

ANALIZĂ STRUCTURALĂ PRIN METODE FIZICE

VOL. 2

CUVÎNT ÎNAINTE

În acest volum se prezintă *metodele spectrelor moleculare* determinate de absorbţia radiaţiilor infraroşii, absorbţia Raman, adsorbţia şi emisia radiaţiilor vizibile şi ultraviolete, şi absorbţia microundelor, *metodele de difracţie*, în principal a razelor X, dar şi a electronilor şi neutronilor, precum şi *alte metode* cum sînt spectroscopia dielectrică, difuzia luminii, spectroscopia de masă şi metodele microscopice. Aceste metode, completate cu *metodele de rezonanţă magnetică* prezentate în primul volum, constituie principalele tehnici disponibile în prezent pentru elucidarea *structurii substanţelor* sub aspectele studiate de către fizicieni, chimişti, biologi, geologi, metalurgişti.

AUTORII

CUPRINS

Partea a treia

METODE SPECTRALE BAZATE PE STUDIEREA SPECTRELOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE ȘI DE ROTAȚIE

3.1. SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL IR ȘI SPECTROSCOPIA RAMAN 11

3.1.1. Formele de mișcare în molecule. Definirea energiei moleculei și principalele tipuri de spectre moleculare 11
3.1.2. Legități generale în spectrele de rotație 13
3.1.3. Legități generale în spectrele de oscilație-rotație 18
3.1.4. Oscilațiile moleculelor poliatomice. Oscilații normale. Frecvențe caracteristice 24
3.1.5. Manifestarea interacțiunilor moleculare de tip donor-acceptor în spectrele de vibrație. Corelații structurale 29
3.1.6. Tehnici instrumentale în spectroscopia de absorbție în IR 38
3.1.7. Descrierea unor grupări atomice care posedă benzi de vibrație caracteristice 41
3.1.8. Principalele etape în efectuarea analizelor structurale pe baza spectrelor IR 46
3.1.9. Determinarea unor parametri moleculari folosind spectrele de difuzie Raman 50
Bibliografie 59

3.2. SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ȘI EMISIE ÎN DOMENIILE VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET 59

3.2.1. Benzile electronice de absorbție și emisie ale moleculelor complexe 59
3.2.2. Corelarea spectrelor electronice cu structura moleculelor organice. Cromofori și auxocromi 70
3.2.3. Metode de determinare a probabilităților de tranziție și a tăriei oscilatorilor 74
3.2.4. Determinarea momentelor de dipol prin metoda deplasării benzilor electronice 82
3.2.5. Metodica obținerii și prelucrării spectrelor de fluorescență. Mărimi caracteristice 84
3.2.6. Legătura dintre spectrele de polarizare, spectrele de absorbție și structura moleculei 88
3.2.7. Determinarea unor parametri ai moleculei solventului prin metoda studierii depolarizării de rotație a fluorescenței moleculei solvite 91
Bibliografie 94

3.3. SPECTROSCOPIA DE MICROUNDE 95

3.3.1. Mișcarea de rotație a moleculelor în stare de gaz. Corelații structurale . . . 95
3.3.2. Caracteristicile generale ale efectelor Zeeman și Stark 96
3.3.3. Tehnici instrumentale pentru studiul spectrelor de microunde 100
Bibliografie 102

Partea a patra

METODE DE DIFRACȚIE ÎN ANALIZA STRUCTURALĂ

4.1. METODE BAZATE PE DIFRACȚIA RAZELOR X 103

4.1.1. Producerea și proprietățile razelor X 103
4.1.2. Condițiile pentru difracția razelor X 117
4.1.3. Intensitatea liniilor de difracție 122
4.1.4. Analiza structurală a monocristalelor 128
4.1.5. Analiza structurală a policristalelor 148
4.1.6. Studiul materialelor necristaline 170
Bibliografie 171

4.2. STUDIUL STRUCTURII PRIN DIFRACȚIA ELECTRONILOR . . . 172

4.2.1. Difracția electronilor 172
4.2.2. Metodica experimentală în difracția de electroni 173
4.2.3. Interpretarea imaginilor de difracție a electronilor 174
4.2.4. Aplicațiile analizei prin difracția de electroni 177
Bibliografie 177

4.3. DIFRACȚIA NEUTRONILOR 178

4.3.1. Producerea difracției neutronilor 178
4.3.2. Tehnici experimentale în difracția de neutroni 182
4.3.3. Studiul structurilor magnetice 183
Bibliografie 185

Partea a cincea

ALTE METODE FIZICE DE ANALIZĂ STRUCTURALĂ

5.1. SPECTROSCOPIA DIELECTRICĂ 187

5.1.1. Noțiuni generale 187
5.1.2. Definirea fizică a parametrilor dielectrici 188
5.1.3. Teorii privind natura dipolilor electrici 191
5.1.4. Spectre dielectrice 192
5.1.5. Fenomene dielectrice ce intervin în structura spectrelor dielectrice 196
5.1.6. Tehnici experimentale în spectroscopia dielectrică 197
5.1.7. Utilizări ale spectroscopiei dielectrice 202
5.1.8. Spectroscopia dielectrică în polimeri 205
Bibliografie 207

5.2. DIFUZIA LUMINII 208

5.2.1. Difuzia elastică pe particule mici 209
5.2.2. Difuzia elastică pe particule mari. Soluții de polimeri 212
5.2.3. Aspecte experimentale 213
Bibliografie 214

5.3. METODE ALE SPECTROSCOPIEI DE ELECTRONI 214

5.3.1. Clasificarea metodelor spectroscopiei de electroni 214
5.3.2. Structura și dinamica suprafeței corpului solid 216
5.3.3. Principalele caracteristici constructive ale spectrometrelor de electroni 219
Bibliografie 221

5.4. SPECTROMETRIA MÖSSBAUER 222

5.4.1. Efectul Mössbauer 222
5.4.2. Schema de principiu a unui spectrometru Mössbauer 224
5.4.3. Spectre Mössbauer și interpretarea lor 225
Bibliografie 227

5.5. SPECTROMETRIA DE MASĂ 228
5.5.1. Introducere 228
5.5.2. Aparatura utilizată în spectroscopia de masă 228
5.5.3. Tipurile de ioni şi reguli de fragmentare 234
5.5.4. Spectre de masă şi picuri caracteristice 240
5.5.5. Aplicaţii ale spectrometriei de masă 244
Bibliografie 250

5.6. METODE MICROSCOPICE DE ANALIZĂ STRUCTURALĂ 251
5.6.1. Generalităţi 251
5.6.2. Microscopul metalografic 251
5.6.3. Microscopul electronic 255
5.6.4. Microscopul autoionic 260

Bibliografie 262

Contents 263

Содержание 267

UNIV. „AL. I. CUZA" IAŞI

PARTEA A TREIA

METODE SPECTRALE BAZATE PE STUDIEREA SPECTRELOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE ȘI DE ROTAȚIE

3.1. SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL IR ȘI SPECTROSCOPIA RAMAN

3.1.1. FORMELE DE MIȘCARE ÎN MOLECULE. DEFINIREA ENERGIEI MOLECULEI ȘI PRINCIPALELE TIPURI DE SPECTRE MOLECULARE

Mișcarea particulelor care alcătuiesc o anumită structură moleculară este mult mai complicată decît mișcarea particulelor ce alcătuiesc un atom. Acest lucru determină diferențe esențiale între spectrele atomice și cele moleculare.

În timp ce în atomi are loc o singură formă de mișcare — mișcarea electronilor în raport cu nucleele — în molecule în afară de mișcarea electronilor, de exemplu a celor care participă la formarea legăturilor sau a electronilor localizați în apropierea nucleelor atomilor, se mai produc modificări periodice ale distanțelor dintre nuclee (mișcarea de oscilație) și, de asemenea, modificarea periodică a orientării moleculei în spațiu cu un întreg (mișcarea de rotație a moleculei).

Prin urmare, într-o moleculă există trei forme de mișcări: electronice, de vibrație și de rotație. În consecință, energia moleculei poate fi dată de suma energiilor mișcărilor electronice, de oscilație și de rotație, adică

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}. \qquad (3.1)$$

Totuși, relația (3.1) nu este decît aproximativă deoarece nu ține seama de interacțiunile dintre diferitele forme de mișcare din moleculă indicate mai sus. Dacă ținem cont de aceste interacțiuni, atunci energia totală poate fi dată de o relație de forma

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} + E'_{el-osc} + E'_{el-rot} + E'_{osc-rot}, \qquad (3.2)$$

unde prin E'_{el-osc} s-a notat energia corespunzătoare interacțiunii mișcării electronice cu cea de oscilație; E'_{el-rot} este energia ce corespunde interacțiunii dintre mișcările electronică și de rotație; $E'_{osc-rot}$ este energia ce corespunde interacțiunilor mișcărilor de oscilație și de rotație. În privința mărimii acestor

termeni se pot afirma următoarele: ultimii termeni din relația (3.2) sînt în general mici în comparație cu primii trei și în aceste condiții relația (3.1) este justificată pe deplin. Ținînd cont de rezultatele teoretice și experimentale obținute în acest domeniu se poate face sublinierea că energia corespunzătoare mișcării electronice depășește cu mult energia corespunzătoare mișcării de oscilație, iar energia mișcării oscilatorii depășește la rîndul ei energia corespunzătoare mișcării de rotație. În aceste condiții este îndeplinită inegalitatea

$$E_{el} \gg E_{osc} \gg E_{rot} . \qquad (3.3)$$

În cazul mișcării electronice trebuie să facem deosebirea între electronii de pe păturile interioare (cu energie de legătură de la zeci pînă la zeci de mii de eV) și electroni de pe păturile exterioare din atomi și molecule cu energii de legătură de ordinul a cîtorva eV.

Tranzițiile între nivelele de energie ce corespund electronilor interiori (așa cum se va vedea în partea a IV-a) dau spectrele Röntgen iar tranzițiile dintre nivelele de energie ce corespund electronilor exteriori dau spectre optice în domeniile vizibil și ultraviolet. În gama numerelor de undă spectrele electronice se află în intervalul de frecvență de la 10 000 cm^{-1} și mai sus, spectrele de oscilație ocupă domeniul de la aproximativ 100 pînă la 10 000 cm^{-1} iar cele de rotație la numere de undă mai mici de 100 cm^{-1}.

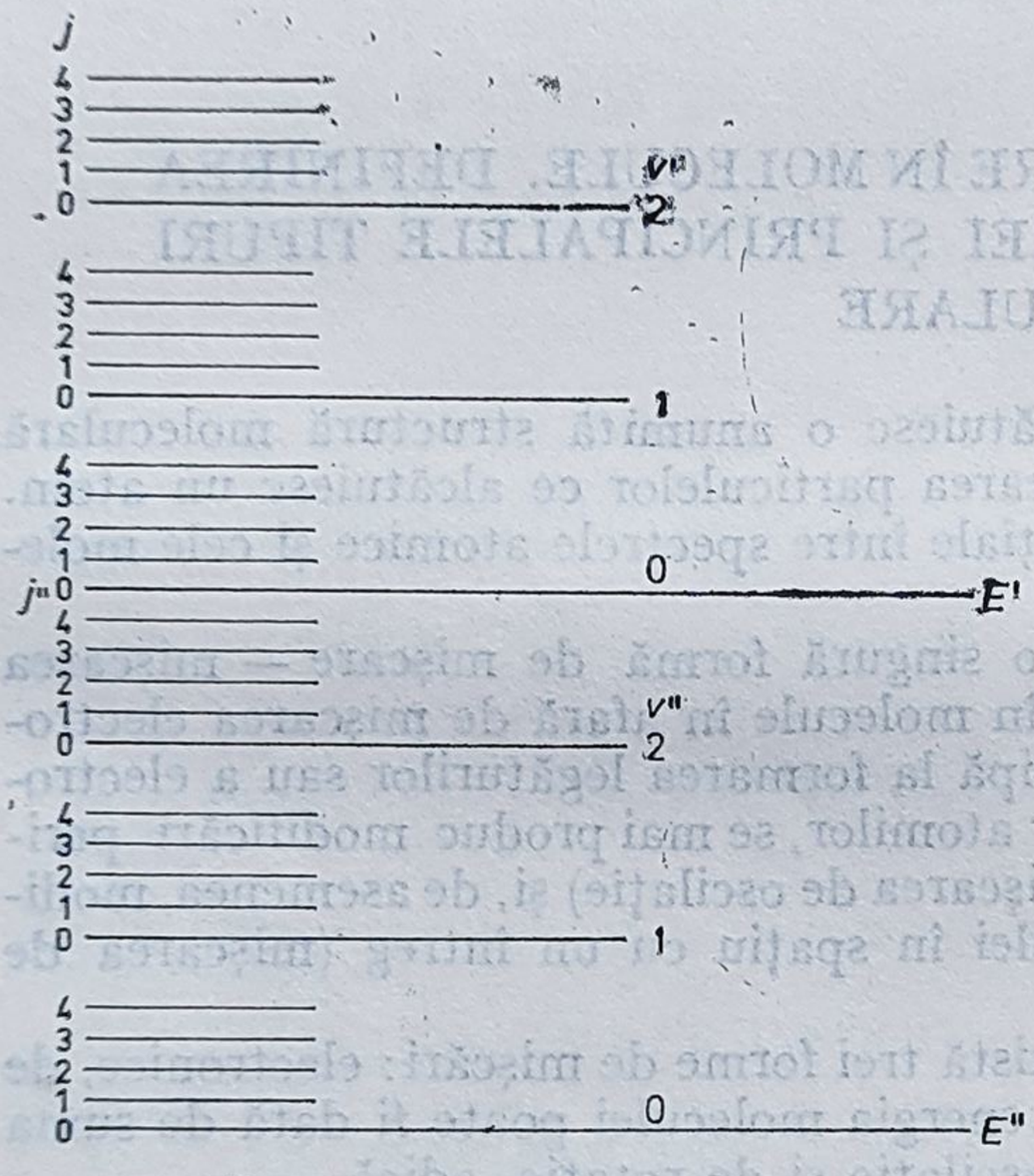


Fig. 3.1. — Nivelele de energie electronice, de oscilație și rotație pentru o moleculă biatomică.

În figura 3.1 este reprezentată o diagramă a distribuției diferitelor nivele de energie pentru o moleculă oarecare. Sînt ilustrate două nivele de energie (E'' și E') ce corespund la două stări electronice diferite. Apoi, fiecărui nivel electronic îi corespunde un sistem propriu de nivele de oscilație notate cu numerele cuantice v. În sfîrșit, pentru fiecare nivel de energie pentru o stare dată de oscilație avem cîte un sistem de subnivele de rotație notate pe figură cu litera j.

La trecerea moleculei dintr-o stare energetică în alta pot să se modifice toate cele trei părți ale energiei care intră în relația (3.1).

Pentru o tranziție radiativă, conform regulei frecvențelor a lui Bohr, avem

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_{osc} - E''_{osc}) + (E'_{rot} - E''_{rot}). \qquad (3.4)$$

Spectrele ce le obținem în cazul cînd ansamblul de molecule luat în considerare trece dintr-o stare electronică în alta se numesc spectre electronice (uneori se mai numesc spectre electronice de oscilație). Benzile separate din aceste spectre corespund diferitelor valori ΔE_{osc} pentru un ΔE_{el} dat, iar rezolvarea acestor benzi de oscilație în „linii" ne indică diferitele valori

posibile ale lui ΔE_{rot} pentru valori ale mărimilor ΔE_{el} și ΔE_{osc} bine determinate.

Dacă în urma acțiunii unei radiații electromagnetice asupra moleculei de cercetat aceasta nu-și modifică starea electronică ($\Delta E_{el} = 0$), dar își modifică energia de oscilație, atunci spectrele de benzi care iau naștere se află în domeniul infraroșu apropiat. Modificarea energiei de oscilație este însoțită de obicei de modificarea energiei de rotație și în această situație ecuația (3.4 `se poate scrie sub forma

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{osc} - E''_{osc}) + (E'_{rot} - E''_{rot}). \qquad (3.5)$$

Aceste spectre de oscilație-rotație obișnuim să le numim simplu spectre de oscilație. Tranzițiile de acest tip pe care le suferă moleculele se manifestă atît în domeniul infraroșu apropiat al spectrului sub forma unor benzi de absorbție, sau chiar sub forma unor benzi moleculare de emisie dar de intensitate mult mai slabă, cît și în spectrele de difuzie Raman.

În cazul difuziei Raman, relația (3.5) se poate scrie sub forma

$$\Delta E = h\nu_{incident} - h\nu_{difuzat} \qquad (3.6)$$

Dacă în urma unei treceri a moleculei dintr-o stare energetică în alta nu se modifică stările electronică și de oscilație, $\Delta E_{el} = 0$, $\Delta E_{osc} = 0$, în schimb se modifică doar energia de rotație, atunci iau naștere așa numitele spectre de rotație pură care se află în domeniul infraroșu îndepărtat și a microundelor. În acest caz relația (3.4) devine

$$h\nu = \Delta E = E' - E'' = E'_{rot} - E''_{rot}. \qquad (3.7)$$

Spectrele de rotație pură pot fi obținute, de asemenea, și prin difuzie Raman.

Nivelele de rotație, așa cum s-a menționat mai sus, sînt determinate de energia mișcării de rotație a moleculei ca un întreg. În primă aproximație, se poate compara mișcarea de rotație a moleculei cu o mișcare de rotație liberă a unui corp rigid cu trei momente de inerție în jurul a trei axe reciproc perpendiculare.

3.1.2. LEGITĂȚI GENERALE ÎN SPECTRELE DE ROTAȚIE

Spectrele de rotație moleculare pot fi mai ușor obținute dacă substanțele sînt cercetate în stare de vapori la presiuni mici. Modelul cel mai des folosit

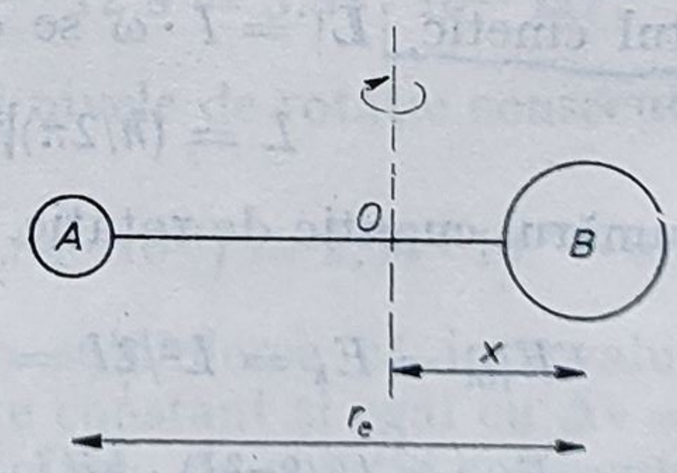


Fig. 3.2. — Molecula biatomică AB.

în spectroscopie pentru studiul mișcării de rotație a moleculelor biatomice este modelul rotatorului rigid (fig. 3.2). Masele celor doi atomi A și B aflați la distanța internucleară de echilibru, sînt respectiv egale cu m_A și m_B.

Este evident că un asemenea model posedă două grade de libertate ce corespund mișcărilor de rotație a moleculei în jurul a două axe de rotație reciproc perpendiculare și care trec prin centrul de greutate al moleculei AB.

Momentul de inerție al moleculei AB față de o axă de rotație perpendiculară pe linia ce unește nucleele atomilor A și B este de forma

$$I = m_A(r_e - x)^2 + m_B x^2. \tag{3.8}$$

Condiția de echilibru a moleculei AB o putem scrie sub forma egalității momentelor forțelor ce acționează asupra atomilor A și B. În acest caz avem

$$m_A \cdot (r_e - x) = m_B x,$$

de unde

$$x = m_A r_e/(m_A + m_B). \tag{3.9}$$

Înlocuind (3.9) în expresia momentului de inerție se obține

$$I = m_A\left(r_e - \frac{m_A r_e}{m_A + m_B}\right)^2 + m_B\left(\frac{m_A r_e}{m_A + m_B}\right)^2 = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right)\cdot r_e^2. \tag{3.10}$$

Introducînd noțiunea de masă redusă definită prin relația

$$1/M = 1/m_A + 1/m_B,$$

se obține pentru momentul de inerție expresia

$$I = Mr_e^2. \tag{3.11}$$

Energia cinetică a rotatorului considerat este egală cu

$$E_k = m_A v_A^2/2 + m_B v_B^2/2.$$

Luînd în consierație faptul că $v_A = \omega(r_e - x)$ și $v_B = \omega x$, unde ω este viteza unghiulară, obținem pentru energia cinetică relația

$$E_k = (\omega^2/2)[m_A(r_e - x)^2 + m_B x^2] = I(\omega^2/2). \tag{3.12}$$

Din cele prezentate rezultă că putem înlocui mișcarea de rotație a celor doi atomi de masă m_A și m_B cu mișcarea unei singure particule de masă redusă M și care se rotește în jurul centrului de greutate O. Din punct de vedere al mecanicii clasice o asemenea particulă poate avea orice valoare pentru energia de rotație.

Mecanica cuantică ajunge la altă concluzie și anume că energia mișcării de rotație este cuantificată, adică ia numai anumite valori bine determinate. Ecuația lui Schrödinger care descrie mișcarea unei particule pe un cerc poate fi rezolvată exact.

Momentul cinetic $|\boldsymbol{L}| = I \cdot \omega$ se cunantifică după legea

$$L = (h/2\pi)\sqrt{j(j+1)},$$

unde j este numărul cuantic de rotație. Ținînd cont de relația (3.12) se poate scrie:

$$E_{rot} = E_k = L^2/2I = (h^2/8\pi^2 I)\cdot j(j+1), \tag{3.13}$$

$$E_{rot} = (h/8\pi^2 I)\cdot hj(j+1) = B_0 hj(j+1),$$

unde

$$B_0 = h/8\pi^2 I \tag{3.14}$$

reprezintă constanta de rotație. Indicele constantei de rotație indică starea de oscilație căruia îi aparține rotația considerată. Numărul cuantic de rotație poate lua valori întregi, inclusiv valoarea zero, adică: $j = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Conform relației (3.13) se obsevă că pentru $j = 0$, $E_{rot} = 0$, adică mișcarea de rotație nu posedă energie în starea de rotație $j = 0$.

În figura 3.3 sînt reprezentate stările energetice de rotație și tranzițiile din stările inferioare pentru o moleculă biatomică heteroatomică. Diferența de

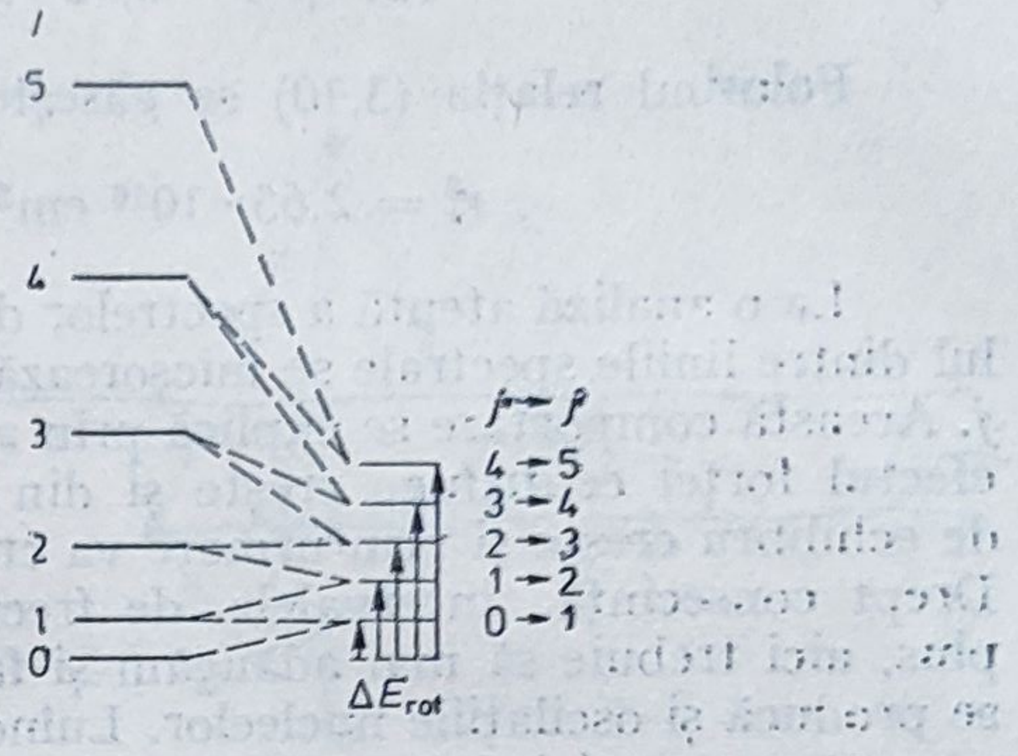


Fig. 3.3. — Spectrul de rotație pură al unei molecule biatomice heteronucleare.

energie dintre două nivele de rotație consecutive este egală cu

$$\Delta E_{rot} = B_0 h[j'(j'+1) - j''(j''+1)], \tag{3.15}$$

unde prin j' am notat starea de rotație de energie mai mare iar prin j'' starea de rotație de energie mai mică. Întrucît regula de selecție ne dă $\Delta j = \pm 1$, diferența de energie între două nivele energetice de rotație consecutive este

$$\Delta E_{rot} = B_0 h 2j'. \tag{3.16}$$

Cunoscînd intervalele spectrale dintre linii putem afla din relația (3.16) constanta de rotație B_0, iar cu ajutrul relației (3.14) găsim momentul de inerție al moleculei biatomice considerate. În acest fel, singurul parametru structural al moleculei (distanța internucleară de echilibru) îl putem afla folosindu-ne de relația (3.10).

În calitate de exemplu, folosind modelul rotatorului rigid, se pot calcula parametrii structurali ai moleculei de acid iodhidric (HI). În infraroșu îndepărtat, spectrul de rotație al acestei molecule constă dintr-o serie de linii cu un interval spectral între ele de $\Delta\nu = 12{,}8\ cm^{-1}$.

Frecvența corespunzătoare mișcării de rotație va fi:

$$\nu = c/\lambda = 3{,}00 \cdot 10^{10} \cdot 12{,}8 = 3{,}84 \cdot 10^{11}\ Hz.$$

Diferența de energie între două nivele de rotație consecutive va fi egală cu

$$h\Delta\nu = (6{,}62 \cdot 10^{-27}) \cdot (3{,}84 \cdot 10^{11}) = 2{,}54 \cdot 10^{-15}\ erg.$$

Revenind la figura 3.3, facem sublinierea că intervalul dintre liniile spectrale, conform relației (3.16) este constant și egal cu $\Delta\nu = 2B_0$. În acest fel diferența de energie dintre două nivele de rotație consecutive devine

$$\Delta E_{rot} = h\Delta\nu = h \cdot 2B_0 = 2h^2/8\pi^2 I.$$

Din ultima relație se găsește valoarea momentului de inerție

$$I_{(HI)} = 4{,}37 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2.$$

Iodul are numărul de masă egal cu 127. Prin urmare masa redusă a moleculei de HI este

$$M = \frac{127 \cdot 2}{127 + 1} \cdot \frac{1}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Folosind relația (3.10) se găsește

$$r_e^2 = 2{,}65 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2 \quad \text{și} \quad r_e = 1{,}63 \text{ Å}.$$

La o analiză atentă a spectrelor de rotație pură se constată că intervalul dintre liniile spectrale se micșorează odată cu creșterea numărului cuantic j. Această comportare se explică prin aceea că la energii de rotație mai mari, efectul forței centrifuge crește și din această cauză distanța internucleară de echilibru crește și prin urmare va crește momentul de inerție al moleculei. Drept consecință, intervalele de frecvență dintre linii se vor micșora. În plus, aici trebuie să mai adăugăm și faptul că în procesul de rotație pot să se producă și oscilațiile nucleelor. Luînd în considerație cele arătate, expresia corectă a energiei de rotație capătă forma

$$E_{\text{rot}} = B_0 hj(j+1) - D_0 h\{j(j+1)\}^2, \tag{3.17}$$

în care D este aproximativ 10^{-4} B. Rezultă că al doilea termen din relația (3.17) este destul de mic și în majoritatea cazurilor se neglijează.

În cazul moleculelor poliatomice liniare se aplică aceleași relații ca și în cazul moleculelor biatomice. Problema este totuși mai complicată. De exemplu, în cazul moleculei OCS avem un singur moment de inerție și două distanțe internucleare de echilibru. Problema se poate rezolva dacă luăm două molecule cu izotopi diferiți (deci mase diferite) și dacă admitem că în această situație lungimile legăturilor rămîn aceleași. În acest fel vom obține două momente de inerție și vom putea afla cei doi parametri structurali ai moleculei considerate mai sus.

Tabelul 3. 1

Valorile distanțelor internucleare de echilibru din unele molecule liniare poliatomice obținute prin metoda spectroscopiei de microunde

Molecula	Legătura	r_e[Å]	Legătura	r_e[Å]
N N O	N N	1,126	N O	1,191
Br C N	C Br	1,790	C N	1,159
Cl C N	C Cl	1,629	C N	1,163
H C N	C H	1,064	C N	1,156
HC≡C—C≡N	C C	1,382	C≡C	1,203

Spectre de rotație ale moleculelor poliatomice. Legitățile descrise în cazul moleculelor biatomice, în general, apar și în cazul moleculelor poliatomice, însă spectrele de rotație ale moleculelor poliatomice se complică destul de mult.

O moleculă poliatomică neliniară se poate roti în jurul a trei axe reciproc perpendiculare cu centrul de coordonate în centrul de masă al moleculei (fig. 3.4). Axele de coordonate sînt: $\ll a - a \gg$; $\ll b - b \gg$; $\ll c - c \gg$, iar momentele de inerție sînt notate respectiv cu I_a, I_b și I_c.

Pentru orice moleculă poliatomică dacă este îndeplinită condiția $I_a = I_b = I_c$, se obține așa numitul rotator sferic.

În cazul în care $I_a \neq I_b = I_c$, se obține rotatorul simetric, iar cînd cele trei momente de inerție sînt diferite ($I_a \neq I_b \neq I_c$) avem rotatorul asimetric.

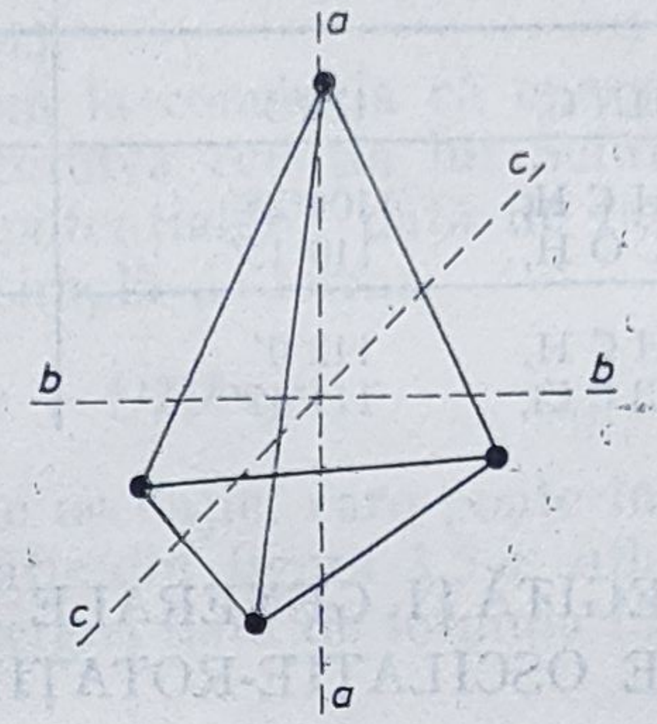


Fig. 3.4. — Sistemul de axe de coordonate în cazul analizării rotațiilor unei molecule poliatomice

Pentru rotatorul simetric expresia energiei de rotație este de forma

$$E_{\mathrm{rot}_{j\,k}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_i} j(j+1) + \frac{h^2 k^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b}\right). \qquad (3.18)$$

Întrucît în cazul moleculei de tip rotator simetric aceasta poate să execute două tipuri de rotații, trebuie să introducem două tipuri de numere cuantice de rotație j și k. Numărul cuantic k este determinat de cuantificarea proiecției momentului cinetic de rotație pe axa de simetrie a moleculei. Ținînd cont de aceasta numărul cuantic k ia valorile: 0, 1, 2, ... iar j poate fi egal cu: $j = k, k+1, k+2, \ldots$

Rotația moleculei în jurul axei $\ll a - a \gg$ nu duce la modificarea momentului de dipol în raport cu direcția radiațiilor incidente și deci pentru astfel de rotație nu avem absorbție de radiație. Pentru aceste rotații regula de selecție va avea forma $\Delta k = 0$. Pentru numărul cuantic j, ca și în cazul moleculelor liniare, regula de selecție are forma $\Delta j = \pm 1$. Deoarece k nu poate să se modifice, diferența energiilor de rotație între două nivele consecutive, conform ecuației (3.18), va fi egală cu

$$\Delta E_{\mathrm{rot}_{j,k}} = (h^2/8\pi^2 I_b) \cdot [j'(j'+1) - j''(j''+1)], \qquad (3.19)$$

pentru $j' - j'' = 1$. Dacă se notează $h/8\pi^2 I_b = B_0^b$, atunci relația (3.19) devine

$$\Delta E_{\mathrm{rot}_{j,k}} = B_0^b h[j'(j'+1) - j''(j''+1)].$$

Se observă că ultima relație este identică cu relația (3.15), valabilă pentru molecule liniare. De aceea, procedura de determinare a parametrilor structurali în cazul moleculelor poliatomice de tip rotator simetric este identică cu cea prezentată pentru moleculele biatomice.

Moleculele poliatomice de tipul rotatorului asimetric au trei momente de inerție diferite între ele. Aceste molecule poliatomice nu posedă simetrie sau dacă posedă, atunci sînt de simetrie joasă (pot avea un plan de simetrie sau două, de exemplu). Problema în acest caz trebuie rezolvată separat pentru fiecare moleculă în parte.

Tabelul 3. 2

Parametrii structurali ai unor molecule de tip rotator asimetric obținuți prin metoda spectroscopiei de microunde

Molecula	Unghiul dintre legături		Legătura	r_e[Å]	Legătura	r_e[Å]
H N C O	H N C,	128°5′	H N	0,987	N C	1,207
CH_3OH	H C H, C O H,	109°28′ 110°15′	C H O H	1,10 0,958	C O	1,421
CH_2Cl_2	H C H, Cl C Cl,	112°0′ 111°47′	C H	1,068	C Cl	1,772

3.1.3. LEGITĂȚI GENERALE ÎN SPECTRELE DE OSCILAȚIE-ROTAȚIE

Spectrele de oscilație ale moleculelor pot fi studiate în orice stare de agregare a substanței: de gaz, lichidă sau solidă. În spectroscopie pentru analiza mișcărilor de oscilație ale nucleelor din molecule se folosește des noțiunea de variație a energiei potențiale în funcție de distanța internucleară $U(r)$.

În cazul mișcării de oscilație a nucleelor, prin energie potențială înțelegem energia totală a electronilor (potențială plus cinetică). Cele afirmate sînt motivate de faptul că la deplasarea nucleelor din poziția de echilibru, forțele chimice de legătură caută se readucă nucleele implicate, în poziția inițială. Dar legăturile chimice sînt determinate în primul rînd de mișcarea electronilor și prin urmare forțele care readuc nucleele în pozițiile inițiale iau naștere pe seama modificării energiei totale a electronilor, modificare condiționată de schimbarea pozițiilor nucleelor unele față de altele. În acest context energia totală a electronilor are sensul unei energii potențiale $U(r)$.

Găsirea formei analitice a funcției $U(r)$ pentru un interval mai mare de valori ale lui r, chiar pentru moleculele biatomice, este o problemă destul de complicată. Se cunoaște că curbele de energie potențială posedă un minim pentru $r = r_e$ (r_e — distanța internucleară de echilibru). În acest fel putem descompune funcția $U(r)$ într-o serie de puteri după valorile $(r - r_e)$ în modul următor

$$U(r) = U(r_e) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e}(r - r_e) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}(r - r_e)^2 + \dots \qquad (3.20)$$

Întrucît $(dU/dr)_{r=r_e} = 0$, ultima relație pentru cazul micilor oscilații se poate scrie sub forma

$$U(r) - U(r_e) = U(q) = K(r - r_e)^2/2, \qquad (3.21)$$

unde $K = (d^2U/dr^2)_{r=r_e}$, sau încă

$$U(r - r_e) = K(r - r_e)^2/2. \qquad (3.22)$$

Din punct de vedere al teoriei clasice molecula biatomică se comportă ca un oscilator armonic de masă M, în care M este masa redusă a celor doi

atomi și care oscilează cu o frecvență

$$\nu_0 = (1/2\pi)\sqrt{K/M}\,. \tag{3.23}$$

Conform aceleeași teorii energia de oscilație a moleculei poate să ia orice valoare, adică molecula poate să se găsească în orice stare energetică de oscilație de pe curba dată de relația (3.21).

Aplicînd teoria cuantică ajungem la concluzia că energia oscilatorului armonic este cuantificată. Dacă se rezolvă ecuația lui Schrödinger pentru acest oscilator și se folosește forma potențialului dată de funcția (3.21), se poate găsi pentru energie o expresie simplă de forma

$$E_{osc} = (v + 1/2)h\nu_0, \tag{3.24}$$

unde v reprezintă numărul cuantic de oscilație, care poate lua valorile 0, 1, 2, 3, ... Sistemele de nivele de oscilație din figura 3.5 *a*, aflate la intervale egale cu $h\nu_0$, corespund expresiei energiei dată de formula (3.24).

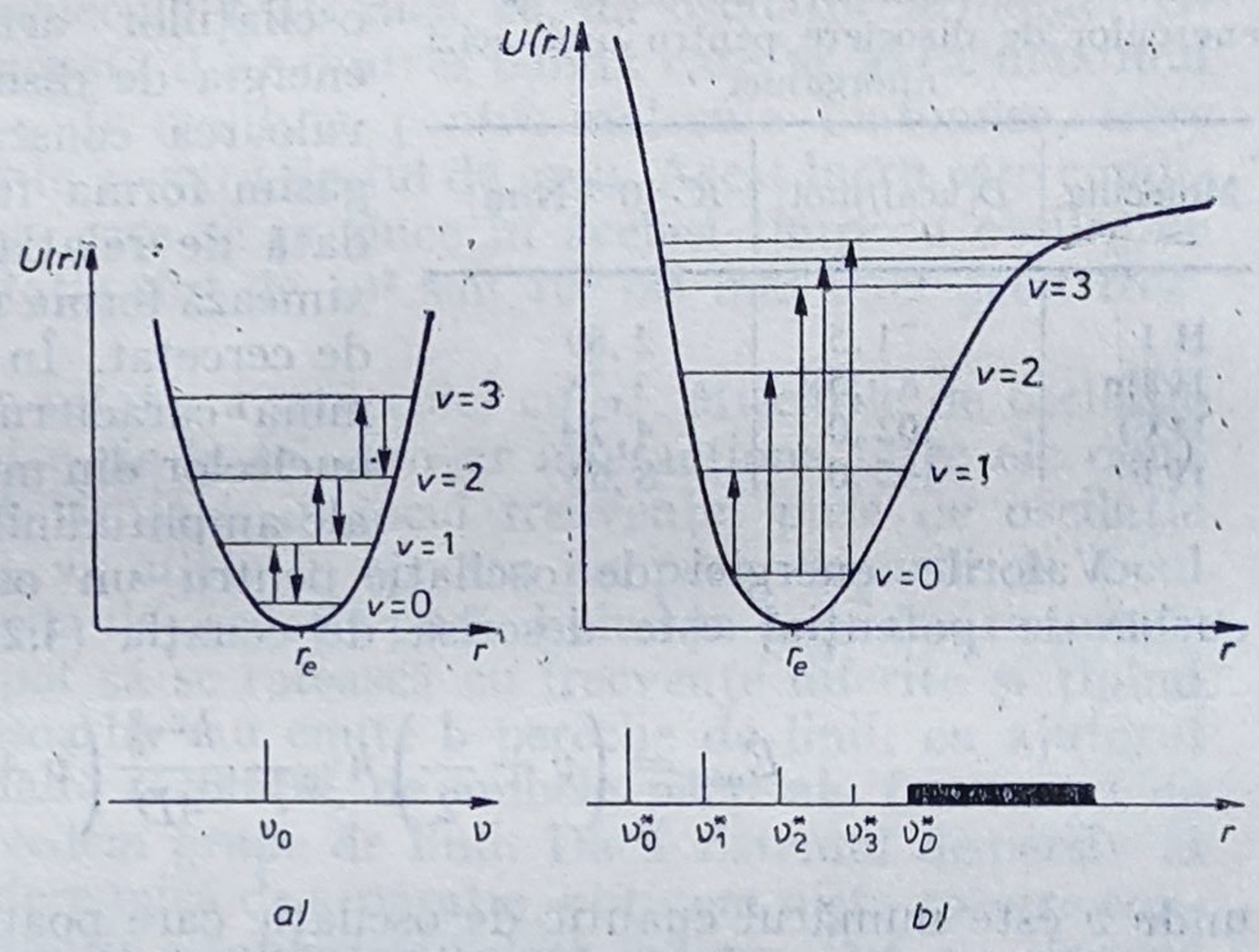


Fig. 3.5. — Curbele de energie potențială, nivelele de energie și reprezentarea schematică a spectrelor pentru oscilatorul armonic (*a*) și oscilatorul anarmonic (*b*).

Regula de selecție pentru tranzițiile dintre nivelele de oscilație indicate prin săgeți se scrie sub forma

$$\Delta v = \pm 1. \tag{3.25}$$

În această situație spectrul moleculei care se comportă ca un oscilator armonic constă dintr-o singură linie sau bandă la frecvența ν_0. Această frecvență este egală cu frecvența proprie de oscilație a oscilatorului armonic (fig. 3.5 *a*). În limitele micilor oscilații rezultatele teoriilor clasice și cuantice coincid.

Pentru oscilații de amplitudine mai mare nu mai putem aproxima molecula biatomică cu un oscilator armonic. Oscilațiile reale ale moleculelor vor fi întotdeauna mai mult sau mai puțin armonice. În această situație forma funcției (3.22) se schimbă. Pînă în prezent au fost propuse mai multe funcții care să descrie forma reală a curbelor $U(r)$. Una dintre cele mai cunoscute funcții de acest tip este formula propusă de Morse

$$U(r - r_e) = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \tag{3.26}$$

unde a este o constantă ce caracterizează forma curbei, iar D — energia de disociere a moleculei. Se poate ușor observa din relația (3.26) că pentru $r \to \infty$, $U(r - r_e) \to D$. Pe de altă parte, pentru valori nu prea mari ale lui $(r - r_e)$ exponentul se poate descompune în serie de puteri în funcție de parametrul $(r - r_e)$ și dacă sînt reținuți doar primii doi termeni, ecuația (3.26) poate fi scrisă sub forma

$$U(r - r_e) = Da^2(r - r_e)^2. \tag{3.27}$$

Comparînd ecuațiile (3.22) și (3.27) găsim

$$K = 2Da^2, \tag{3.28}$$

adică, în condițiile impuse mai sus, constanta elastică (constanta de forță) trebuie să fie proporțională cu energia de disociere a moleculei. O asemenea legitate este confirmată și de datele experimentale.

Tabelul 3. 3

Valorile constantelor de forță și a energiilor de disociere pentru unii acizi anorganici

Molecula	D[kcal/mol]	$K \cdot 10^{-2}$[N/m]
H I	71,5	2,89
H Br	87,5	3,78
H Cl	102,0	4,74
H F	145,0	8,65

Observăm deci că avînd din datele experimentale frecvența corespunzătoare oscilațiilor armonice ale moleculei și energia de disociere D, putem să găsim valoarea constantei, a, și după aceea să găsim forma funcției energiei potențiale dată de relația (3.26), funcție ce aproximează forma reală $U(r - r_e)$ a moleculei de cercetat. În acest fel se poate determina caracterul mișcării de oscilație a nucleelor din moleculă pentru orice valori ale amplitudinilor de oscilație.

Valorile energiei de oscilație pentru un oscilator anarmonic a cărei curbă de potențial este descrisă de ecuația (3.26), sînt date de ecuația

$$E_{osc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \frac{h^2\nu_0^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \tag{3.29}$$

unde v este numărul cuantic de oscilație care poate lua valorile $v = 0, 1, 2, 3, \ldots$. Observăm că aceste nivele de oscilație (fig. 3.5 *b*) sînt din ce în ce mai apropiate pe măsură ce cresc valorile numărului cuantic v și se unesc pentru $E_{ose} \to D$.

Regula de selecție pentru oscilațiile anarmonice este de forma: $\Delta v = \pm 1; \pm 2, \pm 3, \ldots$, și în acest caz sînt posibile tranziții radiative între oricare dintre nivelele de oscilație. Forma generală a unui spectru pentru oscilatorul anarmonic este reprezentată schematic în figura 3.5*b*. Se observă pe figură sistemul de benzi care sînt de intensitate din ce în ce mai mică pe măsură ce crește numărul de undă ν, sistem de benzi urmate de un spectru continuu corespunzător emisiei sau absorbției de radiații de energie egală cu energia de disociere a moleculei considerate. Banda de oscilație ce corespunde tranziției de pe nivelul de vibrație $v = 0$ pe nivelul $v = 1$, se numește bandă fundamentală sau bandă de bază și are frecvența în maximul de absorbție ν_0^*. Următoarea bandă se numește armonica întîi și are o frecvență în maxim ceva mai mică decît $2\nu_0^*$. A treia bandă corespunde armonicii a doua și frecvența maximului de absorbție este egală cu aproximativ $3\nu_0^*$, și așa mai departe. Toate aceste benzi tind spre limita $\nu_D \sim D/h$, după care începe spectrul continuu.

Ținînd cont de faptul că frecvențele oricăror tranziții între nivele de oscilație pot fi determinate cu ajutorul formulei

$$\nu_{v' \to v''} = \frac{1}{h}(E_{\text{osc}_{v'}} - E_{\text{osc}_{v''}}), \tag{3.30}$$

unde v' sînt numerele cuantice ale stărilor de oscilație de energie mai mare, respectiv v'' — de energie mai mică, frecvențele tranzițiilor pot fi scrise sub forma:

$$\begin{aligned} \nu_0^* &= \nu_0(1 - 2x) \\ \nu_1^* &= 2\nu_0(1 - 3x) \\ \nu_2^* &= 3\nu_0(1 - 4x) \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{3.31}$$

unde ν_0 este frecvența ce o obținem cînd lucrăm în aproximația oscilatorului armonic, iar

$$x = h\nu_0/4D. \tag{3.32}$$

În figura 3.5*a* este reprezentat schematic spectrul ce ar trebui să-l obținem dacă aproximăm molecula biatomică cu un oscilator armonic. În această situație spectrul ar consta doar dintr-o bandă care ar avea maximul de absorbție la frecvența ν_0. În realitate, pentru molecule biatomice, frecvențele de oscilație pure apar în spectru destul de greu. Acest lucru este condiționat de rotația moleculelor, care se produce în același timp cu oscilațiile nucleelor. Frecvențele de rotație sînt de 10^2 sau 10^3 ori mai mici decît frecvențele de oscilație.

Să notăm frecvența de rotație a moleculei cu ν_r. Mișcările de oscilație și rotație interacționează între ele la fel cum ar interacționa între ele două pendule cuplate. În această situație, în locul frecvenței pure de oscilație ν_0 apar două frecvențe $\nu_0 \pm \nu_r$, aflate în spectru nu prea departe de locul unde trebuia să apară frecvența de oscilație pură. Luînd în considerare numărul mare de molecule care pot să se rotească cu frecvențe diferite și ținînd cont că fiecare moleculă absoarbe sau emite o pereche de linii, cu ajutorul unui spectrofotometru de înaltă rezoluție, de ambele părți ale frecvenței de oscilație pură ar trebui să vedem grupe de linii. Dacă sistemul dispersiv al spectrofotometrului are o putere mică de separație, obținem niște spectre continui de absorbție cu o distribuție a intensității dată în figura 3.6. Se observă că intensitatea radiației absorbite de frecvență ν_0 este egală cu zero.

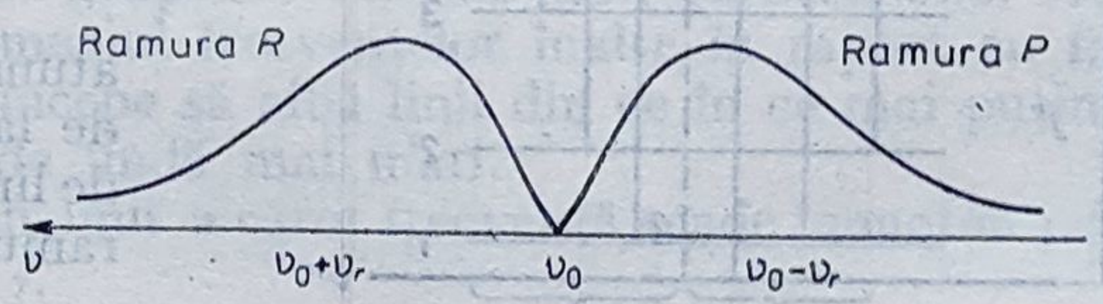


Fig. 3.6. — Banda de oscilație-rotație a unei molecule biatomice heteronucleare obținută cu un aparat spectral de joasă rezoluție.

Argumentele în favoarea celor afirmate sînt următoarele: energia de oscilație și rotație a unei molecule biatomice se poate scrie sub forma

$$E_{\text{osc}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I}j(j+1). \tag{3.33}$$

Se presupune că are loc o tranziție între două nivele de vibrație. Diferența de energie este dată de următoarea relație

$$E'_{\text{osc}} - E''_{\text{osc}} = h\nu_0(v' - v'') + Bh[j'(j'+1) - j''(j''+1)],$$

unde $B = h/8\pi^2 I$.

Pentru banda de oscilație de bază sau fundamentală $v' - v'' = 1$ și diferența de energie de oscilație a tranziției considerate devine

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + Bh[j'(j'+1) - j''(j''+1)]. \quad (3.34)$$

Dacă pentru numărul cuantic de rotație se admite regula de selecție $\Delta j = \pm 1$, atunci $j' - j'' = +1$ și ecuația (3.34) devine

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + 2Bhj', \quad (3.35)$$

unde j' poate lua valorile $j' = 1, 2, 3, \ldots$ în afară de valoarea zero, deoarece în acest caz j'' ar deveni negativ.

Dacă $j' - j'' = -1$, ecuația (3.34) se scrie sub forma

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 - 2Bhj'', \quad (3.36)$$

unde $j'' = 1, 2, 3, \ldots$

În condiții speciale poate să aibă loc și tranziția $j' - j'' = 0$. În acest caz ecuația (3.34) devine

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0. \quad (3.37)$$

Ecuațiile (3.35), (3.36) și (3.37) pot fi scrise într-o singură ecuație de forma

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + 2Bhm, \quad (3.38)$$

unde m poate lua valorile: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

Cînd $m = 0$ se ia în considerație tranziția de oscilație care nu este însoțită de nici o modificare a stării energetice de rotație a moleculei. Această tranziție determină apariția în spectru a unei linii intense acolo unde începe spectrul de oscilație-rotație. Această linie poartă denumirea de ramura zero sau ramura Q.

O moleculă biatomică posedă în spectrul de oscilație-rotație o ramură Q, dacă distribuția intensității electronice este asimetrică față de axa care unește cele două nuclee (adică moment de dipol diferit de zero). O moleculă care posedă un astfel de spectru în infraroșul apropiat este molecula paramagnetică NO ($\mu_{mag} \neq 0$) cu un număr impar de electroni.

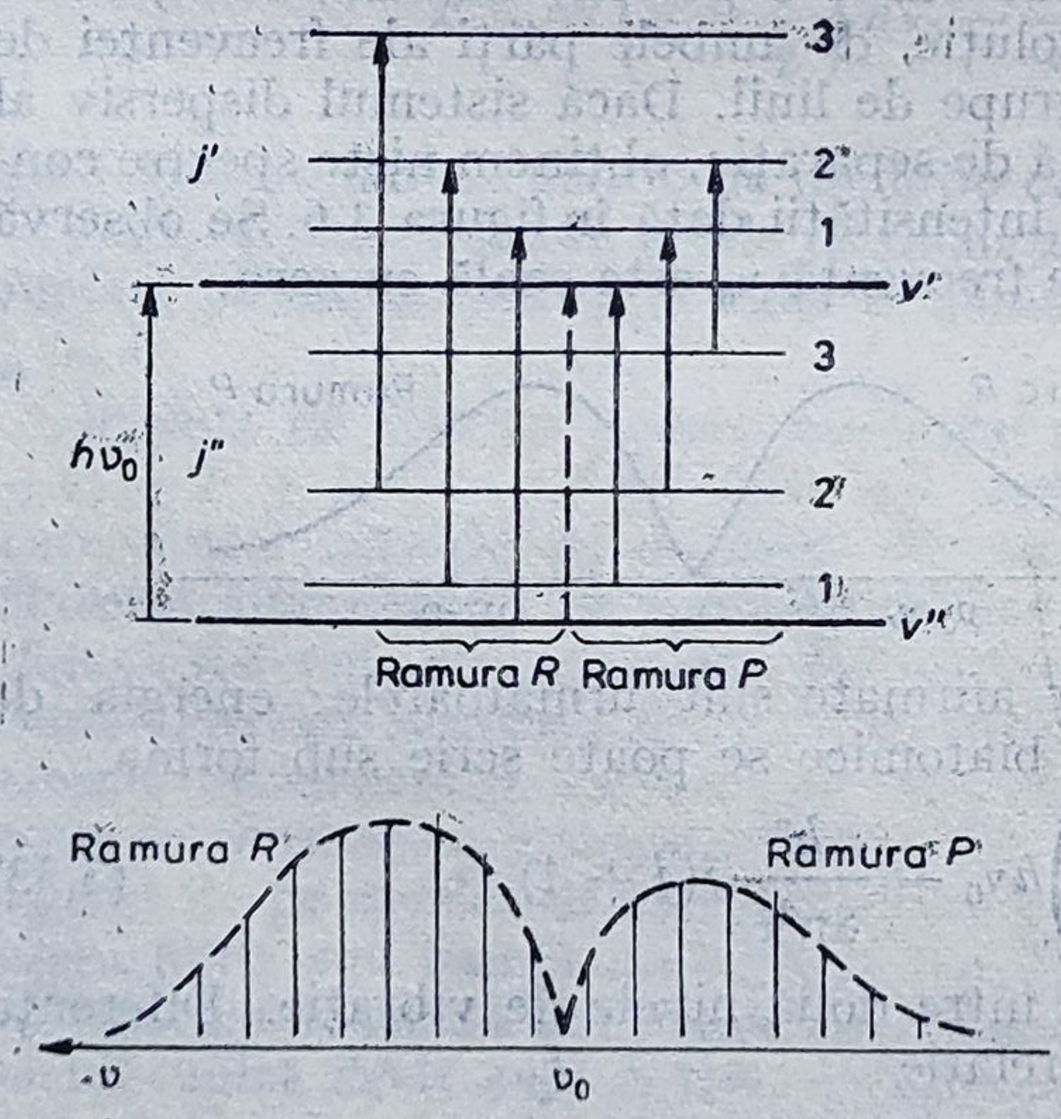


Fig. 3.7. — Reprezentarea schematică a tranzițiilor de oscilație-rotație în cazul spectrelor moleculare biatomice.

Dacă m ia valori pozitive, atunci spre frecvențe mai mari de la linia de zero, apare un grup de linii echidistante care formează ramura pozitivă sau ramura R.

Dacă m ia valori negative, atunci apare în spectru un grup de linii echidistante spre frecvențe mai mici față de linia de zero, acestea formînd ramura negativă sau ramura P (fig. 3.7).

Totuși, în spectrele diferitelor molecule, ramurile P Q și R nu sînt formate din linii echidistante, iar ramura Q atunci cînd apare nu constă numai dintr-o

singură linie, ci aceasta posedă chiar o structură fină. Aceste manifestări în spectrele de oscilație-rotație se datoresc faptului că momentele de inerție ale moleculelor nu sînt aceleași în stările de oscilație de bază și excitată. Dacă momentele de inerție sînt diferite în cele două stări înseamnă că și constantele de rotație vor fi diferite.

Dacă se notează cu B' constanta de rotație pentru starea energetică superioară și cu B'' constanta de rotație pentru starea energetică inferioară, atunci ecuația (3.34) devine

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + B'hj'(j'+1) - B''hj''(j''+1). \tag{3.39}$$

Impunînd ca și înainte condițiile:
$j' - j'' = +1$ pentru ramura pozitivă sau R,
$j' - j'' = -1$ pentru ramura negativă sau P și
$j' - j'' = 0$ pentru ramura Q,
obținem pentru diferențele energiilor de oscilație între nivele pentru care au loc tranziții permise, valorile:

Pentru ramura R:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + h(B' + B'')j' + h(B' - B'')j'^2 \text{ cu } j' = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.40}$$

Pentru ramura P:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 - h(B' + B'')j'' + h(B' - B'')j''^2 \text{ cu } j'' = 1, 2, 3; \ldots \tag{3.41}$$

Pentru ramura Q:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + h(B' - B'')j' + h(B' - B'')j'^2 \text{ cu } j' = 0,1,2,3, \ldots \tag{3.42}$$

Pentru molecule biatomice totdeauna momentul de inerție în starea de oscilație excitată este mai mare decît în starea de oscilație de bază, adică $I' > I''$ și prin urmare $B' < B''$. Din această cauză ultimii termeni de relațiile (3.40), (3.41) și (3.42) devin negativi. Mai mult, în ramura R pe măsură ce numărul cuantic j' crește, acest termen devine treptat din ce în ce mai mare și poate să depășească al doilea termen din relația (3.40). Din acest motiv mărimea ΔE_{osc} la început crește iar după aceea începe să scadă.

În spectroscopie se spune că în acest caz ramura R posedă un cap de bandă, acolo unde liniile se grupează într-un mod caracteristic. Acest cap de bandă se găsește în domeniul frecvențelor înalte în raport cu frecvența liniei de zero și ramura R începe să aibă linii din ce în ce mai puțin intense spre domeniul lungimilor de undă mai mari.

Ramurile P și Q conțin linii a căror frecvență scade monoton pe măsură ce crește numărul cuantic j.

În cazul moleculelor poliatomice liniare se aplică aceleași legități pentru spectrele de oscilație-rotație ca și în cazul moleculelor biatomice liniare, dar pentru moleculele poliatomice liniare și moleculele biatomice la care în același timp are loc și tranziția electronică, momentul de inerție al moleculei în starea excitată nu trebuie să fie neapărat mai mare decît momentul de inerție în starea de bază. Pot fi situații cînd $I' < I''$ și prin urmare $B' > B''$. În acest caz capul de bandă apare în ramura P și liniile devin din ce în ce mai rare spre lungimi de undă mai mici. Ramurile R și Q, în acest caz, conțin linii a căror frecvențe cresc monoton odată cu creșterea numărului cuantic de rotație. Cele afirmate sînt reprezentate schematic cu ajutorul așa numitelor diagrame Fortrat (fig. 3.8).

Studiind spectrele moleculelor, în funcție de locul unde apar capetele de bandă, în spectrul electronic sau în spectrul de oscilație-rotație și observînd bineînțeles degradarea capătului de bandă, se poate deodată stabili dacă momentul de inerție este mai mare în starea de bază decît în starea excitată sau invers.

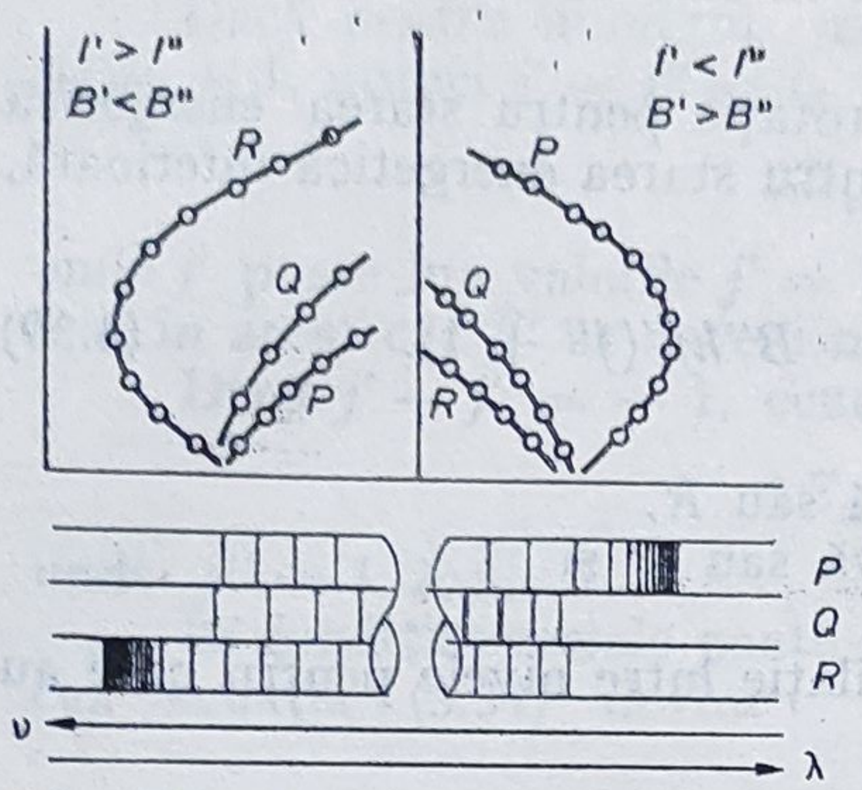


Fig. 3.8. — Legătura dintre ramurile P, Q și R conform diagramelor lui Fortrat.

3.1.4. OSCILAȚIILE MOLECULELOR POLIATOMICE. OSCILAȚII NORMALE. FRECVENȚE CARACTERISTICE

Mișcarea de vibrație a nucleelor atomilor într-o moleculă constă într-o variație periodică a așezării lor relative. În aceste condiții se recomandă alegerea unor coordonate naturale de vibrație care să coincidă cu variațiile distanțelor dintre atomi, precum și cu variațiile unghiurilor dintre legăturile atomice, în comparație cu valorile acestor mărimi cînd atomii considerați se găsesc în poziție de echilibru.

Prin introducerea unor astfel de coordonate relative (coordonate naturale, reprezentate prin variațiile unghiurilor și distanțelor) dispare necesitatea de a mai lua în considerare mișcările de rotație și de translație și în acest fel problema oscilațiilor moleculelor poliatomice se reduce la o problemă vibrațională pură. În astfel de coordonate impulsul total și momentul cinetic total al moleculei se anulează în mod automat.

Pot fi introduse drept coordonate naturale de vibrație și variațiile distanțelor dintre atomii care nu formează între ei legături chimice sau variații de unghiuri care nu reprezintă unghiuri dintre legături vecine, dar care au un atom comun.

La alegerea coordonatelor naturale de vibrație, în orice situație trebuie să se țină cont de mărimile forțelor de interacțiune dintre atomii din moleculă, forțe care determină mișcarea de vibrație. Aceste forțe pot fi caracterizate prin niște constante care intervin în expresia energiei potențiale.

În calitate de exemplu, pentru molecula H_2O, coordonatele naturale de vibrație sînt date de variațiile lungimilor legăturilor O—H (r_1 și r_2) și de variația mărimii unghiului dintre legături α, adică:

$$q_1 = r_1 - r_{1e},\quad q_2 = r_2 - r_{2e},\quad q_3 = \alpha - \alpha_e, \tag{3.43}$$

unde r_{1e}, r_{2e} și α_e sînt valorile coordonatelor naturale în condițiile de echilibru. Numărul total de coordonate naturale de vibrație este egal cu numărul de grade de libertate de oscilație ($\rho = 3N - 6$ sau $\rho = 3N - 5$ pentru molecule liniare). Cu N s-a notat numărul de atomi din molecula considerată.

Problema centrală la analiza mișcării de oscilație a moleculelor poliatomice este aceea de a exprima energia totală a mișcării de oscilație (energia cinetică T și energia potențială U) în funcție de parametrii sistemului analizat, adică în funcție de coordonatele naturale de oscilație, de masele particulelor și de constantele de forță ale legăturilor.

În forma sa cea mai generală energia de oscilație se poate scrie sub forma

$$H = T + U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu=1}^{\rho} M_{\lambda\mu} \dot{q}_\lambda \dot{q}_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu=1}^{\rho} K_{\lambda\mu} q_\lambda q_\mu, \tag{3.44}$$

unde prin q s-au notat coordonatele naturale, M — masa redusă și K — constantele cvasielastice. Dacă se ia în considerație că $M_{\lambda\mu} = M_{\mu\lambda}$, $K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}$, atunci expresiile pentru energia cinetică și potențială se pot scrie sub forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{q}_\lambda^2 + \sum_{\substack{\lambda,\mu \\ (\lambda \neq \mu)}} M_{\lambda\mu} \dot{q}_\lambda \dot{q}_\mu, \tag{3.45}$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda} q_\lambda^2 + \sum_{\substack{\lambda,\mu \\ (\lambda \neq \mu)}} K_{\lambda\mu} q_\lambda q_\mu. \tag{3.46}$$

Primii termeni din ecuațiile (3.45) și (3.46) caracterizează energia de interacțiune a atomilor legați prin legături chimice, iar ceilalți termeni caracterizează interacțiunea diferitelor coordonate normale. Cea de a doua sumă din expresia energiei potențiale reprezintă contribuția interacțiunii coordonatelor. Întrucît această interacțiune este determinată de forțele cvasielastice și se exprimă prin intermediul constantelor de forță se numește interacțiune dinamică. În mod analog se poate admite că cea de a doua sumă din expresia energiei cinetice reprezintă tot o energie de interacțiune numită interacțiune cinematică deoarece nu depinde de forțele cvasielastice, ci numai de caracterul mișcării.

În cazul în care interacțiunile dinamică și cinematică sînt neglijate, atunci toți coeficienții nediagonali $K_{\lambda\mu}$ și $M_{\lambda\mu}$, pentru $\lambda \neq \mu$, se anulează, iar expresiile (3.45) și (3.46) se scriu în felul următor:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{q}_\lambda^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda} q_\lambda^2. \tag{3.47}$$

Energia totală va fi egală cu:

$$H = T + U = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} (M_{\lambda\lambda} \dot{q}_\lambda^2 + K_{\lambda\lambda} q_\lambda^2) = \sum_{\lambda=1}^{\rho} H_\lambda. \tag{3.48}$$

Relația (3.48) arată că energia totală este egală cu suma energiilor H_λ a oscilatorilor armonici care vibrează după legea

$$q_\lambda = q_{\lambda 0} \sin \omega_\lambda t = q_{\lambda 0} \sin 2\pi \nu_\lambda t, \tag{3.49}$$

cu frecvențele

$$\omega_\lambda = 2\pi \nu_\lambda = \sqrt{K_{\lambda\lambda}/M_{\lambda\lambda}}. \tag{3.50}$$

Se observă că în lipsa interacțiunilor dinamică și cinematică, fiecare coordonată ar fi trebuit să varieze independent față de altele cu pulsația ω_λ.

Desigur, în cazul general, interacțiunile dinamică și cinematică nu sînt nule. Totuși, energiile potențială și cinetică pot fi exprimate întotdeauna sub o formă analogă cu relațiile (3.47) dacă se trece de la coordonatele inițiale

q_λ la combinațiile lor liniare, adică

$$\xi_i = \sum_{\lambda=1}^{\rho} C_{i\lambda} q_\lambda. \tag{3.51}$$

Noile coordonate ξ_i se numesc coordonate normale, iar numărul lor este, de asemenea, egal cu numărul gradelor de libertate de oscilație ρ. În aceste coordonate energiile cinetică și potențială se scriu sub forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\xi}_i^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_i K_i \xi_i^2, \tag{3.52}$$

în care M_i și K_i sînt constante noi care depind atît de vechile constante $M_{\lambda\mu}$ și $K_{\lambda\mu}$ cît și de coeficienții de transformare $C_{i\lambda}$.

În această situație energia totală va fi

$$H = T + U = \frac{1}{2} \sum_i (M_i \dot{\xi}_i^2 + K_i \xi_i^2) = \sum_i H_i. \tag{3.53}$$

Se constată că energia totală este egală iarăși cu suma energiilor oscilatorilor armonici care vibrează după legea

$$\xi_i = \xi_{i0} \sin 2\pi \nu_i t, \tag{3.54}$$

unde $\nu_i = (1/2\pi)\sqrt{K_i/M_i}$ sînt frecvențele vibrațiilor normale.

Introducerea coordonatelor normale de oscilație ξ_i prezintă avantajul următor. Problema vibrațiilor unui sistem atomic complicat, care poate fi privit ca și cum ar fi format din diferiți oscilatori legați între ei, se poate reduce la o problemă de studiu a vibrațiilor unor oscilatori armonici nelegați între ei, caracterizați (determinați) cu ajutorul coordonatelor normale ξ_i.

Relația de definiție (3.51) a coordonatelor normale scoate în evidență încă o proprietate evidentă a acestora. Dacă frecvența oscilațiilor normale este ν_i, atunci cu aceeași frecvență vor oscila absolut toți atomii din molecula considerată.

De asemenea, fazele oscilatorilor vor fi aceleași. Rezultă, că în spectrul de absorbție și emisie a moleculelor poliatomice vor apărea doar frecvențele normale de oscilație.

Se face, de asemenea, și sublinierea că în condițiile în care frecvențele și fazele de oscilație ale particulelor ce constituie molecula considerată sînt egale, atunci amplitudinile de oscilație și direcțiile de mișcare ale diferiților atomi pot să difere mult între ele. Raportul amplitudinilor oscilațiilor efectuate de atomi și exprimate prin coordonatele naturale de vibrație pentru o anumită oscilație normală dată, poartă denumirea de forma oscilațiilor normale.

Contribuțiile atomilor și legăturilor dintr-o moleculă la o anumită oscilație normală ξ_i pot fi determinate cu ajutorul coeficienților de transformare $C_{i\lambda}$ din relația (4.51). Există situații cînd pentru o vibrație normală toți coeficienții de transformare $C_{i\lambda}$ sînt egali cu zero, cu excepția unuia, de exemplu, C_{ij}. În aceste condiții, pentru vibrația normală ξ_i, se scrie

$$\xi_i \approx C_{ij} q_j \tag{3.55}$$

se modifică numai coordonata naturală q_j. Deci frecvența ν_i a unei astfel de vibrații normale, care apare în spectru sub forma unei benzi, se poate

considera că este caracteristică vibrațiilor unei anumite grupări de atomi, care sînt descrise de coordonata naturală de vibrație q_j.

Studiul spectrelor de vibrație ale compușilor organici și anorganici confirmă existența unor frecvențe caracteristice pentru anumite grupări atomice din moleculă. Astfel în intervalul spectral 1 600—1 850 cm^{-1} se găsesc benzile de absorbție care aparțin vibrațiilor de valență ale legăturii C=O, grupare care intră în structura chimică a multor compuși organici. Valoarea frecvenței vibrațiilor de valență ale grupării C=O nu depășește limitele intervalului spectral amintit chiar pentru schimbări însemnate în structura moleculei.

Păstrarea relativ constantă a poziției benzilor caracteristice (a frecvențelor caracteristice) atunci cînd se trece de la o anumită substanță la alta poate fi explicată dacă se examinează influența următorilor factori: (1) masele atomilor din moleculă; (2) constantele de forță ale legăturilor dintre atomi; (3) simetria moleculei; (4) interacțiunile dintre vibrații.

Pentru o serie de compuși care au structuri chimice asemănătoare, pot fi stabilite anumite frecvențe caracteristice dacă factorii enumerați mai sus rămîn aproximativ constanți.

Așa de exemplu, pot exista situații cînd o legătură atomică $A—B$ dintr-o moleculă poate să posede o constantă de forță mult mai mare decît constantele de forță ale altor legături din aceeași moleculă

$$K_{A-B} \gg K_{B-C},\ K_{C-D},\ K_{D-E} \text{ etc.}$$

Mișcarea de oscilație în cazul cînd în structura unei molecule există o legătură rigidă (cu o constantă de forță mare) va fi determinată în principal de către aceasta și va fi mai puțin dependentă de alte grupări atomice din moleculă. În acest caz frecvența de oscilație poate fi exprimată cu ajutorul unei relații de forma (3.50) și va avea o valoare mai mare decît frecvențele de oscilație ale altor legături deoarece corespunde oscilațiilor unei legături atomice cu o valoare mai mare pentru constanta de forță.

Astfel de grupări atomice care posedă vibrații caracteristice pot fi considerate legăturile duble și triple din structura unor molecule. Experimental s-a constatat că valoarea constantei de forță a unei legături este direct proporțională cu ordinul legăturii. Intervalele spectrale în care apar benzile de absorbție IR caracteristice unor grupări atomice sînt date în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4

Grupări atomice caracteristice

Tipul legăturii	C—O C—N C—C	C=O C=N C=C	C≡N C≡C
Intervalul spectral [cm^{-1}]	400—1 300	1 550—1 850	2 100—2 300

Se face, de asemenea, precizarea că o serie de compuși care au o grupare atomică puternic polară, cum ar fi C—O, posedă benzi intense în intervalul spectral 950—1 300 cm^{-1}, iar o contribuție importantă la aceasta o au grupările polare. Benzi similare dar de intensitate mai mică prezintă compușii care conțin gruparea C—N.

Vibrațiile legăturilor duble și triple sînt mai puțin influențate de mișcările altor atomi din moleculă. Pozițiile în spectru a benzilor de absorbție carac-

teristice acestor grupări confirmă afirmația de mai sus. Intensitatea benzilor de absorbție este direct proporțională cu variația momentului de dipol a legăturii considerate în raport cu coordonata normală corespunzătoare.

Valorile frecvențelor în maximul benzilor de absorbție ale grupărilor carbonil pot fi ușor corelate cu structura compușilor din care fac parte. Pentru aceasta trebuie să se aibă în vedere că substituenții pot influența pozițiile maximelor benzilor în următoarele două moduri: pot să se manifeste efecte inductive care implică electronii din legăturile σ și efecte de rezonanță sau mezomerice care implică electronii din orbitalii π și pe cei din orbitalii de nelegătură. Efectele inductive conferă grupării atomice implicate proprietăți de donor de electroni. Valorile frecvențelor oscilațiilor normale caracteristice grupărilor care conțin oxigen și halogeni sînt în primul rînd influențate de către substituenți prin efecte inductive, iar ale celor care conțin azot prin efecte de rezonanță.

Benzi caracteristice pot să apară și în situația cînd în structura unei molecule există un atom A care posedă o masă mult mai mică decît masa celorlalți atomi din moleculă (fig. 3.9)

$$m_A \ll m_B,\ m_C,\ m_D,\ \ldots$$

În conformitate cu figura 3.9, atomul de hidrogen are o masă mult mai mică decît ceilalți atomi, restul moleculei fiind considerat ca un întreg. Din această

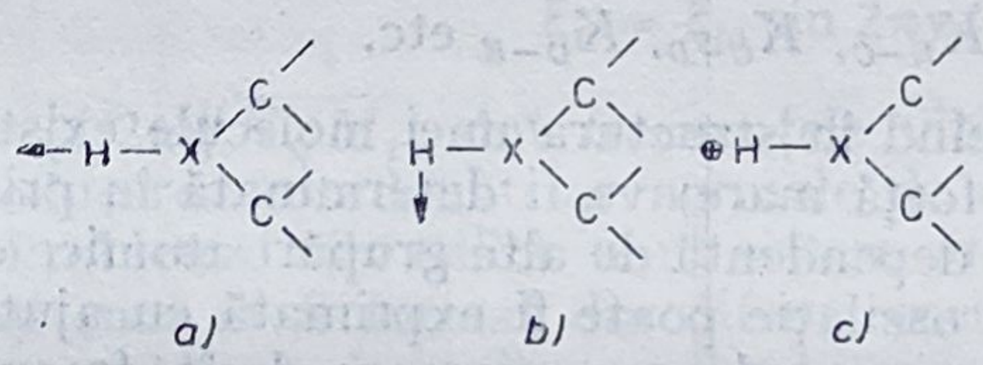


Fig. 3.9. — Vibrații ale grupării $X - H$: a — de întindere; b — de deformare în plan; c — de deformare în afara planului.

cauză, în spectru se va manifesta mai pregnant modul de vibrație determinat de oscilațiile de întindere a legăturii X—H. Frecvența de oscilație, în primă aproximație, poate fi exprimată cu ajutorul relației

$$\nu_{X-H} = (1/2\pi)\sqrt{K_H/m_H}. \qquad (3.56)$$

S-a presupus că atomul de hidrogen poate fi considerat că vibrează legat de o masă foarte mare și deci vibrațiile corespunzătoare nu vor fi perturbate de restul moleculei. De asemenea, atomul de hidrogen este un atom terminal la orice legătură și deci va exista doar o legătură chimică. Acest lucru reduce numărul constantelor de forță de care depinde natura vibrațiilor. Dacă se mai ține cont și de faptul că hidrogenul este un atom monovalent, rezultă că constanta de forță este cam aceeași pentru diferiți atomi X. Prin urmare, gruparea X-H va avea benzi caracteristice a căror frecvențe în maxim pot fi găsite cu ajutorul relației (3.56). Astfel, în intervalul spectral 2 800—3 150 cm^{-1} se găsesc benzile de absorbție care aparțin vibrațiilor de valență ale legăturii C—H din grupările CH, CH_2 și CH_3, grupări care intră în componența tuturor hidrocarburilor normale.

Benzile de absorbție care se datoresc oscilațiilor de deformare se găsesc la frecvențe mai joase decît benzile ce corespund oscilațiilor de valență. Acest lucru se datorește faptului că energia oscilațiilor de deformare este mai mică decît cea ce corespunde oscilațiilor de întindere.

Identificarea benzilor de absorbție ce aparțin oscilațiilor grupării X—H se face prin înlocuirea atomului de hidrogen cu unul de deuteriu (X—D). În acest caz, în conformitate cu relația (3.56), raportul numerelor de undă

în maximul benzilor de vibrație corespunzătoare grupărilor X—D și X—H va fi dat de relația (3.57),

$$\nu_{X-D}/\nu_{X-H} = (m_H/m_D)^{1/2}. \qquad (3.57)$$

Se poate ușor observa din ecuația (3.57) că substituirea hidrogenului cu deuteriu în grupările C—H, N—H sau O—H, face ca benzile de vibrație ce corespund oscilațiilor de întindere să se deplaseze spre frecvențe (numere de undă) mai mici cu un factor de $2^{-1/2}$.

La analiza unui spectru de vibrație se recomandă să se țină cont și de interacțiunile care pot apărea între două legături atomice din moleculă, apropiate una de alta și de aceeași simetrie. Aceste interacțiuni pot duce la apariția unor benzi destul de intense, situate în același domeniu spectral ca și benzile caracteristice grupărilor atomice ce interacționează. Interacțiunile pot duce de asemenea, la deplasarea benzilor în afara intervalului de frecvențe specific grupărilor ce se află în interacțiune. În cazul amidelor și acizilor interacțiunile de felul celor amintite mai sus duc la apariția unor benzi caracteristice ușor de identificat.

S-a stabilit, de asemenea, că oscilațiile de deformare a grupării X—H din moleculele ce posedă o simetrie joasă pot să interacționeze cu alte vibrații. În aceste condiții spectrele compușilor care conțin grupările atomice X—D și X—H pot să difere considerabil. Benzile ce corespund vibrațiilor grupării X—D pot să se găsească la frecvențe mai mari decît benzile ce corespund oscilațiilor X—H, datorită faptului că vibrațiile de deformare X—D pot să interacționeze cu alte vibrații în diferite moduri.

3.1.5. MANIFESTAREA INTERACȚIUNILOR MOLECULARE DE TIP DONOR-ACCEPTOR ÎN SPECTRELE DE VIBRAȚIE. CORELAȚII STRUCTURALE

La stabilirea structurii moleculare a unei substanțe pe baza analizei spectrelor de vibrație trebuie să se țină cont și de factorii care pot contribui la modificarea maximelor benzilor de oscilație precum și a intensității acestora.

În primul rînd trebuie să fie luate în considerație interacțiunile intramoleculare, care depind de structura moleculei, de natura atomilor și a legăturilor atomice, de dispunerea acestor legături. Nu trebuie neglijate nici interacțiunile dintre vibrații, efectele de inducție, efectele de rezonanță sau conjugare.

În al doilea rînd, cînd se lucrează cu medii condensate (soluții lichide, solide), interacțiunile moleculare (de dispersie, de orientare și inducție, fluctuațiile de polarizare) pot modifica substanțial atît poziția benzilor de oscilație cît și intensitatea acestora.

În cele ce urmează se fac referiri la interacțiunile de tip donor-acceptor care duc la formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare și intramoleculare . Astfel de interacțiuni pot avea loc dacă se acceptă că în procesul de formare a legăturii de hidrogen de tipul RA—H ... BR_1 se produce o deplasare a norului electronic de la atomul de hidrogen către atomul A, ceea ce conduce la o „dezvelire" parțială a protonului și în consecință la o interacțiune cu norul electronic al atomului B.

În acest fel capacitatea diferitelor legături atomice A—H dintr-o serie de molecule de a forma legături de hidrogen poate fi dată nu atît de polaritatea lor, ci de capacitatea de a se polariza sub influența moleculei BR_1. Rezultă că interacțiunile donor-acceptor ale atomului de hidrogen cu atomul B duc la deplasarea norului perechii de electroni neparticipanți ai atomului B către atomul de H, iar sarcina electronică a acestuia din urmă este parțial sau complet neutralizată.

Datele experimentale și teoretice au condus la împărțirea legăturilor de hidrogen în două categorii. Legăturile de hidrogen slabe au valori mici pentru energie (2—5 kcal/mol), iar distanțele dintre atomii $A \ldots B$ sînt de aproximativ 2,7 Å și mai mari. Legăturile de hidrogen puternice sînt caracterizate de distanțe între atomii $A \ldots B$ cuprinse între 2,4 și 2,6 Å. Pentru aceste legături de hidrogen deplasarea benzii ce corespunde oscilațiilor simetrice A—H este de ordinul a 1 000—1 500 cm^{-1}.

În tratările mecano-cuantice, energia potențială a complexului RA—H $\ldots$ BR_1 poate fi aproximată sub forma

$$U(x, X) = U_0(x) + W(x, X), \tag{3.58}$$

unde $U_0(x) = D[g^2 \cdot \exp(-2ax) - 2g \cdot \exp(-ax)]$ reprezintă energia legăturii A—H izolate; termenul următor

$$W(x, X) = \varepsilon \cdot p[\exp[-(b - 2c)x] \cdot \exp(-2cX) - 2\exp(cx) \cdot \exp(-cX)]$$

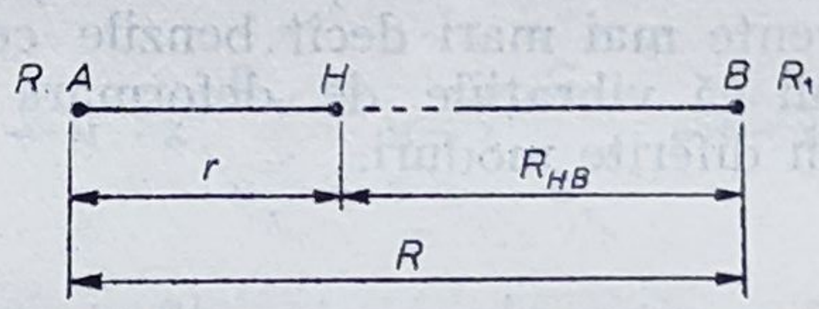


Fig. 3.10. — Distanțele interatomice în complexul RA — H $\ldots$ BR_1, cu legătură de hidrogen.

reprezintă energia proprie a legăturii de hidrogen. În conformitate cu figura 3.10 celelalte mărimi din relațiile de mai sus au următoarea semnificație

$$x = r - r_0'; \quad X = R - R_0; \quad R = m_A \cdot r/(m_A + m_H) + R_{HB} \approx r + R_{HB};$$

$$p = 1 - (D/\varepsilon)[2\exp[-a(r_0' - r_0)] - \exp[-2a(r_0' - r_0) - 1]] = 1.$$

Energia potențială a legăturii interatomice A—H izolate este minimă cînd $r = r_0$ și $R = \infty$. Pentru complexul molecular RA — H $\ldots$ BR_1, energia potențială va fi minimă în punctul $r = r_0'$ și $R = R_0$. Din modelul propus rezultă, de asemenea, că în cazul cînd energia potențială a complexului cu legătură de hidrogen este minimă, energia proprie legăturii de hidrogen ar trebui să fie egală cu energia de disociere a legăturii A—H (D) plus energia necesară pentru ruperea legăturii de hidrogen (ε). Celelalte constante care intervin sînt aproximativ egale cu: $a = 2{,}30$ Å^{-1}; $c = 1{,}80$Å^{-1}; $b = 3{,}78$ Å^{-1}.

Pentru o serie de complecși moleculari care au atomii A și B identici, dar diferă radicalii R, R_1, deplasarea relativă a maximului benzii de absorbție ce corespunde grupării A—H participantă la interacțiunea donor-acceptor cu formarea legăturii de hidrogen, poate fi dată de o relație de forma

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx \left(\rho_1 + \rho_2 \frac{h\nu_0}{D}\right)\frac{\varepsilon}{D}, \tag{3.59}$$

în care ρ depinde numai de constantele a, b și c și este aproximativ egal cu unitatea. Ecuația (3.59) se poate obține în urma rezolvării ecuației (3.58). Funcțiile proprii corespunzătoare vor depinde atît de numărul cuantic de

oscilație al grupării A—H, cît și de numărul cuantic de oscilație al compluxului RA—H . . . BR_1. Conform relației (3.59) abateri de la o dependență liniară între valoarea energiei legăturii de hidrogen și mărimea deplasării spectrale a benzii considerate, poate să apară atunci cînd raportul ε/D ia valori mari.

Pentru o legătură de hidrogen de forma O—H . . . O, mărimile care intervin în ecuația (3.59) au valorile: $\rho_1 = 1{,}46$, $\rho_2 = 2{,}06$; $D = 110$ kcal; $\nu_0 = 3\,600$ cm^{-1}. În aceste condiții se obține

$$-\Delta\nu/\nu_0 \approx \varepsilon \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-2}, \qquad (3.60)$$

în care ε este exprimat în kcal. Dacă se consideră energia legăturii de hidrogen egală cu aproximativ 5 kcal, rezultă pentru deplasarea spectrală valoarea $-\Delta\nu \approx 3 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}. Se constată că rezultatul obținut concordă destul de bine cu datele experimentale. Deplasarea benzii ce corespunde oscilațiilor de valență (simetrice) ale grupării A—H ce participă la realizarea legăturii de hidrogen A—H . . . B, se face spre numere de undă mici.

Mărimea deplasării $\Delta\nu = \nu_{A-H\ldots B} - \nu_{A-H}$ constituie un criteriu atît calitativ al fenomenului, cît și cantitativ deoarece în foarte multe cazuri această deplasare este direct proporțională cu energia legăturii de hidrogen.

Armonicele benzii ν_{X-H} (X fiind O, N, C etc.) apar în domeniul infraroșu apropiat, iar apariția lor este atribuită anarmonicității electrice și mecanice. Formarea legăturii de hidrogen determină o anarmonicitate suplimentară a vibrațiilor ν_{X-H}. Cercetările recente arată că mărimea anarmonicității este determinată de tăria legăturii de hidrogen. Pentru legături de hidrogen slabe anarmonicitatea vibrației NH, de exemplu, descrește, în timp ce la formarea unei legături de hidrogen normale sau puternice, cum este cazul fenolilor, anarmonicitatea crește.

Interacțiunile moleculare de tip donor-acceptor ce duc la formarea legăturilor de hidrogen se pot manifesta în spectrele de vibrație și prin apariția unor benzi noi. Astfel de manifestări, de exemplu, apar atunci cînd în soluție au loc interacțiuni între moleculele ce conțin gruparea OH și ioni ai unor săruri solvite în acea soluție. Un exemplu concret îl constituie amestecul ternar acetonitril-alcool metilic-sare. La concentrații mici de alcool (pentru care sînt excluse asociațiile moleculare alcool-alcool) în acetonitril, moleculele de alcool sînt legate de moleculele de acetonitril prin legături de hidrogen slabe. În consecință banda ce corespunde oscilațiilor de valență ale grupei OH are maximul la 3 538 cm^{-1}. Într-un astfel de amestec binar, dacă se adaugă sare, apare o concurență între moleculele de alcool și acetonitril pentru a se lega prin punți de hidrogen cu ionii de sare ce apar în soluție în urma disocierii. Drept rezultat, o parte din moleculele de alcool se leagă prin punți de hidrogen cu ionii de sare.

În cazul amestecului ternar alcool metilic plus acetonitril plus $(C_4H_9)_4NI$, interacțiunea dintre moleculele de metanol și anionul de iod (I^-) determină o deplasare spre numere de undă mici a benzii de vibrație ce corespunde oscilațiilor simetrice ale grupării OH cu 170 cm^{-1}. Curbele de absorbție sînt reprezentate în figura 3.11.

Este interesant de subliniat faptul că pe măsură ce crește concentrația de sare în limitele arătate în figura 3.11, apare mereu în spectru și banda ce are maximul de absorbție la 3 538 cm^{-1}.

Influența mediului asupra efectului descris mai sus poate fi pus în evidență și prin înlocuirea acetonitrilului cu un solvent mai inert, CCl_4. În CCl_4 se solvă satisfăcător sarea $(C_4H_9)_4NI$. Conform celor prezentate în

figura 3.11, se observă că odată cu adăugarea sării în spectru apare o nouă bandă cu maximul la aproximativ 3 380 cm^{-1}, în timp de banda de la 3 538 cm^{-1} începe să-și micșoreze intensitatea. Experimental s-a constatat că banda de la 3 380 cm^{-1} apare în spectru și atunci cînd în soluția considerată se adaugă

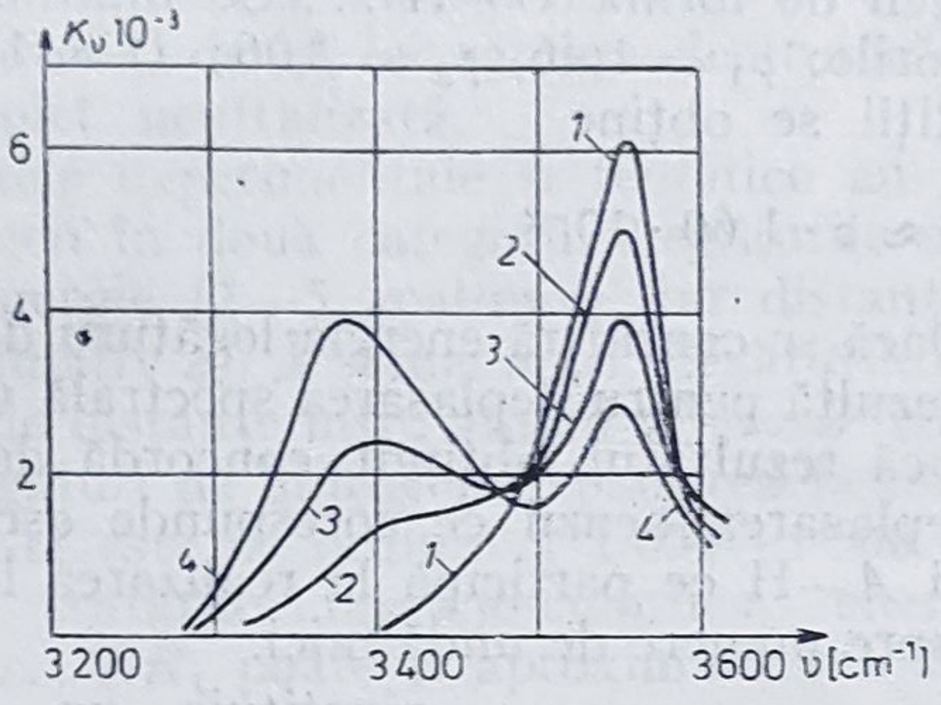


Fig. 3.11. — Curbele de absorbție ale grupării OH din soluțiile alcoolului metilic în acetonitril cu adausuri de $(C_4H_9)_4NI$. Concentrația adausurilor de sare (în fracțiuni de mol/litru): *1* — 0; *2* — 0,0075; *3* — 0,015; *4* — 0,030.

NaI sau LiI. Acest lucru permite să se tragă concluzia că banda ce are frecvența în maxim la aproximativ 3 380 cm^{-1} corespunde absorbției moleculei de alcool legată de anionul de iod (I^-).

Din figura 3.12 rezultă că înlocuirea acetonitrilului cu CCl_4 nu are nici un efect asupra fenomenului descris mai sus. Adausurile de sare în acest din urmă caz duce, de asemenea, la apariția în spectru a benzii de vibrație cu

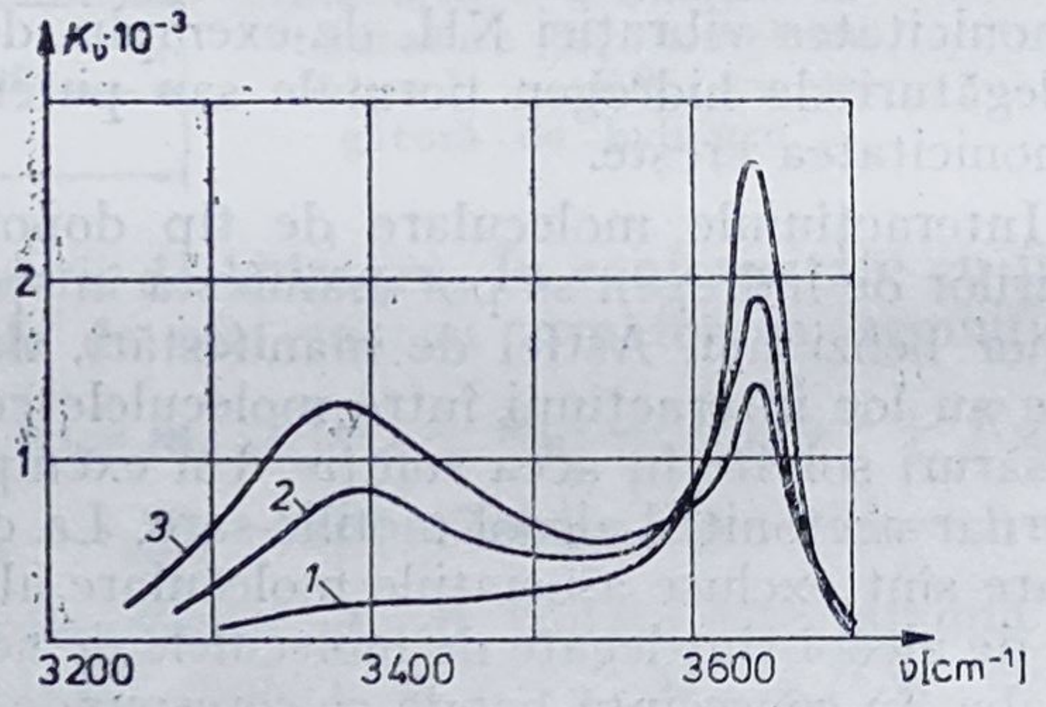


Fig. 3.12. Benzile de absorbție ale grupării OH din soluții de alcool metilic în CCl_4 cu adausuri de $(C_4H_9)_4NI$. Concentrația adausului de sare (în fracțiuni de mol/1): *1* — 0; *2* — 0,0005; *3* — 0,0011. Concentrația CH_3OH în CCl_4: 0,0037.

maximul de la 3 380 cm^{-1} și la micșorarea corespunzătoare a intensității benzii de la 3 640 cm^{-1} bandă ce corespunde oscilațiilor grupării OH libere. Se observă că prezența în soluție a cationului $(C_4H_9)_4N^+$ nu influențează asupra poziției benzii cercetate.

Experimental s-a constatat că mărimea și caracterul modificărilor pe care le suferă banda ce corespunde oscilațiilor grupării OH depinde în primul rînd de particularitățile structurale ale moleculei ce conține această grupare. Pentru exemplificare, să analizăm influența acelorași ioni asupra benzii de absorbție ce corespunde oscilațiilor de valență ale grupării OH din molecule de fenol solvit în acetonitril. Concentrația fenolului în acetonitril s-a ales astfel, ca numărul de molecule de acetonitril ce corespund la o moleculă de fenol să fie de același ordin de mărime cu numărul de molecule de acetonitril ce corespunde unei molecule de alcool metilic, în cazul discutat anterior.

În figura 3.13 sînt reprezentate benzile de absorbție ce corespund oscilațiilor grupării OH din molecula de fenol, cînd fenolul este solvit în acetonitril și se adaugă $LiClO_4$. Se constată că la concentrații destul de mari de

$LiClO_4$, poziția și intensitatea benzii cercetate practic nu se modifică. O comportare asemănătoare se observă și la adăugarea percloratului de sodiu și calciu.

Un efect nou se observă dacă în soluția de fenol în acetonitril se adaugă o sare de iod. Acum, ca și în cazul soluției de alcool metilic în acetonitril,

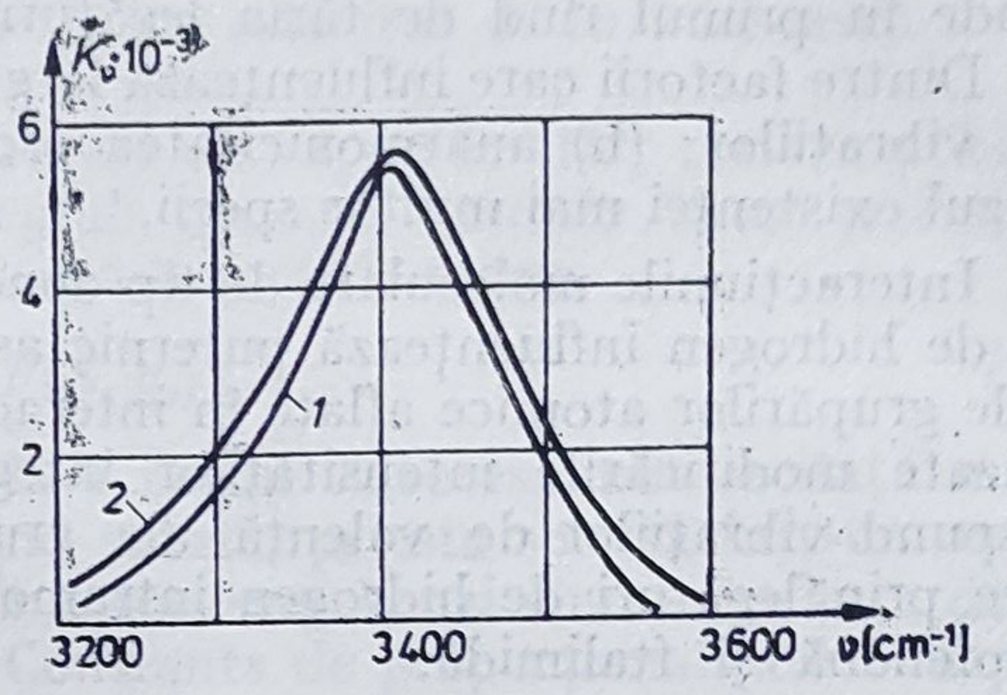


Fig. 3.13. — Benzile de absorbție ale grupării OH din soluțiile de fenol în acetonitril cu adausuri de $LiClO_5$. Concentrația adausului de sare (în fracțiuni de mol/l): *1* — 0; *2* — 0,052.

odată cu micșorarea intensității benzii de la 3 402 cm^{-1} se observă apariția unei benzi noi al cărei maxim se găsește la aproximativ 3 200 cm^{-1} (fig. 3.14). Același efect îl au următorii compuși: NaI, LiO, $(C_4H_9)_4NI$. De aici se poate trage concluzia următoare. Cationii Li^+, Na^+ și $(C_4H_9)_4N^+$ nu au nici o influență asupra benzii ce corespunde oscilațiilor grupării OH din molecula de fenol.

Banda nouă ce are maximul la aproximativ 3 200 cm^{-1} se datorește interacțiunilor de tip donor-acceptor dintre gruparea OH și anionul de I^-.

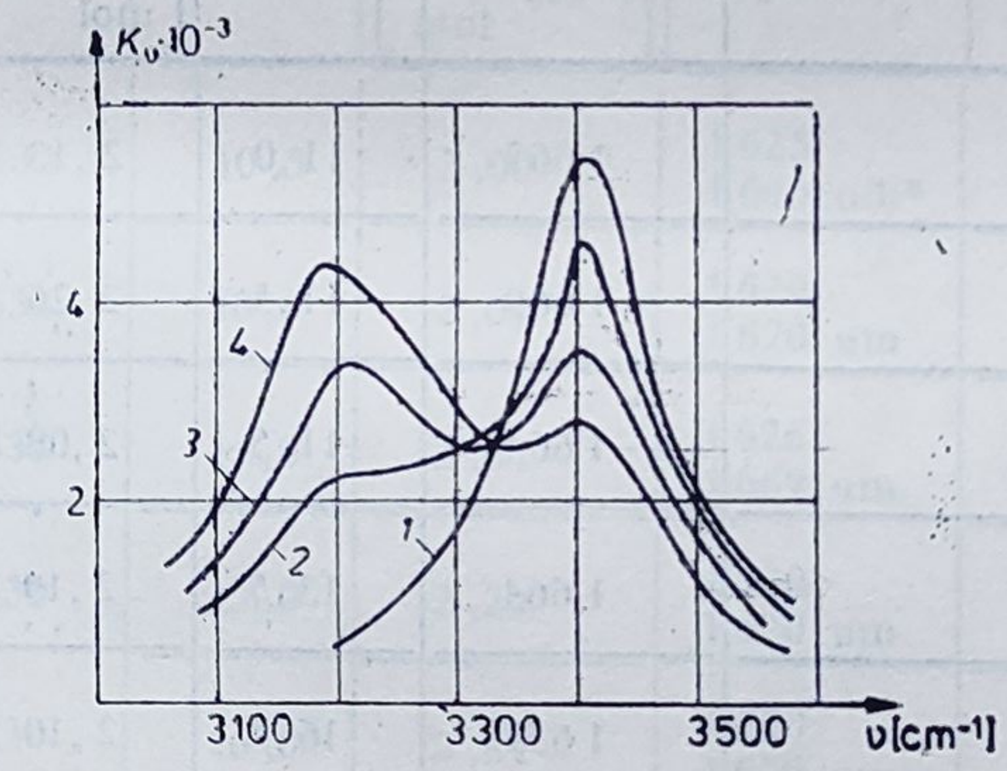


Fig. 3.14. — Benzile de absorbție ale grupării OH din soluțiile de fenol în acetonitril cu adausuri de NaI. Concentrația de sare (în fracțiuni de mol/l) *1* — 0; *2* — 0,0075; *3* — 0,015; *4* — 0,030.

De remarcat că în acest caz deplasarea spectrală a benzii ce corespunde oscilațiilor grupării OH este mai mare decît în cazul aceluiași grupări din molecula de alcool metilic și reprezintă aproximativ 200 cm^{-1}.

S-a specificat mai sus că anionul ClO_4^- nu formează legături de hidrogen cu gruparea OH din molecula de fenol. Această comportare poate fi explicată dacă se ține cont de particularitățile învelișului electronic al atomilor de oxigen care formează legături chimice saturate cu atomul de carbon. Aceleași explicații pot fi date și lipsei interacțiunilor intermoleculare care să ducă la formarea legăturilor de hidrogen în cazul amestecului-ternar acetonă + cloroform + *n*-octan.

Un alt efect al interacțiunilor moleculare de tip donor-acceptor asupra benzilor de vibrație este lărgirea acestora odată cu formarea legăturilor de

hidrogen. Fenomenul de lărgire a benzilor spectrale se observă în spectrele gazelor, lichidelor și soluțiilor solide. Acest fenomen de lărgire a benzilor încă nu posedă o teorie care să fie în concordanță cu multitudinea de date experimentale existente. Se cunoaște, de exemplu, că lărgirea benzilor de vibrație depinde în primul rînd de tăria legăturilor de hidrogen care se formează.

Dintre factorii care influențează lărgirea benzilor amintim: (a) interacțiunile vibrațiilor; (b) anarmonicitatea oscilațiilor; (c) suprapunerea benzilor în cazul existenței mai multor specii.

Interacțiunile moleculare de tip donor-acceptor ce duc la formarea legăturii de hidrogen influențează puternic asupra intensității benzilor de vibrație ale grupărilor atomice aflate în interacțiune. În calitate, de exemplu, sînt analizate modificările intensităților integrale ale benzilor de absorbție ce corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor C=O și N—H libere sau legate prin legături de hidrogen intramoleculare, în cazul unor derivați de benzofenonă și ftalimidă.

Tabe-

Caracteristicile spectrale ale benzilor

Nr. crt.	Solventul	Benzofenonă		
		$\nu(C{=}O)$ [cm^{-1}]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	$A \cdot 10^{-4}$ $\left[\frac{1}{mol} \cdot cm^{-2}\right]$
1.	Tetraclorură de carbon	1 667	11,0	2,13
2.	Ciclohexan	1 669	11,5	2,26
3.	Tetracloretilenă	1 664	11,5	2,08
4.	Benzen	1 664	13,5	2,19
5.	Cloroform	1 657	16,5	2,10
6.	Bromoform	1 656	16,5	2,19
7.	Dicloretan	1 661	13,0	2,41
8.	Acetonitril	1 659	17,0	2,29
9.	Diclormetan	1 659	13,0	2,49
10.	Dioxan	1 664	13,0	—
11.	Stare de vapori	1 682	—	—

Caracteristicile spectrale ale benzilor de valență ale grupărilor C=O și N—H sînt prezentate în tabelele 3.5 și respectiv 3.6. Valorile acestor caracteristici concordă destul de bine cu valorile găsite în alte lucrări de specialitate. Pentru explicarea modificărilor intensităților integrale a benzilor în diferiți solvenți, s-a considerat că este util să se folosească metoda Bellamy.

La trecerea unei substanțe din stare de vapori în stare condensată (soluție) între valorile intensităților integrale ale unei anumite benzi poate avea loc, în primă aproximație, o dependență liniară de forma

$$A_s^s = F(S, g_s) \cdot A_v^s, \tag{3.61}$$

în care A_s^s este intensitatea integrală a benzii ce corespunde oscilațiilor grupării atomice investigate, atunci cînd substanța este solvită într-un anumit solvent; A_v^s — intensitatea integrală a aceleeași benzi cînd substanța de cercetat se găsește în stare de vapori. Constanta de proporționalitate F depinde

Tabelul 3.5

Caracteristicile de valență ale grupărilor C = O

2-hidroxibenzofenonă			6-metil-3-isopropil-2-hidroxibenzofenonă			4-metil-2-hidroxibenzofenonă	
ν(C=O) [cm^{-1}]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	$A \cdot 10^{-4}$ $\left[\frac{l}{mol} \cdot cm^{-2}\right]$	ν(C=O) [cm^{-1}]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	$A \cdot 10^{-4}$ $\left[\frac{l}{mol} \cdot cm^{-2}\right]$	ν(C=O) [cm^{-1}]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]
1 633	10 ,5	2 ,00	1 625 1 665 um*	17	3 ,03	1 631	13
1 632	10 ,0	2 ,02	1 629 1 670 um	21	2 ,63	1 632	15
1 631	13 ,0	2 ,01	1 626 1 669 um	29	2 ,61	—	—
1 630	13 ,0	2 ,29	1 620 1 670 um	31	2 ,34	1 631	17
1 630	16 ,0	2 ,84	1 620 1 670 um	41	4 ,27	1 629	18
1 626	16 ,5	2 ,35	1 620 1 666 um	40	4 ,37	1 628	19
1 630	15 ,5	3 ,31	1 620 1 669	—	4 ,39	1 628	19
—	—	—	1,620 1.669	18	3 ,78	—	—
1 629	16 ,0	2 ,69	1 622 1 668	—	3 ,68	—	—
1 632	18 ,0	—	1 672	19	—	1 631	17
1 641	—	—	1 642 1 682	—	—	1 636	—

de natura solventului (S) și de proprietățile moleculei solvite în acel solvent (g_s). Factorii enumerați cuprind toate tipurile de interacțiuni moleculare, care pot avea loc între substanța solvită și solvent.

Tabelul 3.6

Caracteristicile spectrale ale benzilor de valență ale grupărilor N—H

Nr. crt.	Solventul	N-etilanilină			3-monometilamino-N-metilftalimidă		
		ν(N—H) [cm^{-1}]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	$A \cdot 10^{-4}$ $\left[\frac{1}{mol} cm^{-2}\right]$	ν(N—H) [cm^{-1}]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	$A \cdot 10^{-4}$ $\left[\frac{1}{mol} cm^{-2}\right]$
1.	Tetraclorură de carbon	3 425	42	0,34	3 415	22,0	0,74
2.	Ciclohexan	3 426	39	0,39	—	—	—
3.	Tetracloretilenă	3 424	37	0,34	3 412	20,5	0,92
4.	Benzen	3 419	42	0,45	3 413	20,5	1,00
5.	Cloroform	3 428	51	0,38	3 414	27,0	0,98
6.	Bromoform	3 421	59	0,43	3 414	29,0	1,29
7.	Acetonitril	3 400	47	0,86	3 414	41,0	2,11
8.	Dicloretan	2 416	45	0,64	3 413	24,0	1,10
9.	Diclormetan	3 421	50	0,54	3 416	24,0	1,21
10.	Dioxan	3 383	65	—	3 415	58	—

Intensitățile integrale ale benzilor de absorbție ce corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor C=O din moleculele de 2-metoxi-3,6-dimetil-4-nitrobenzofenonă (dreapta 1) și 2-hidroxibenzofenonă (dreapta 2), în funcție de intensitățile integrale ale acelorași benzi și în aceeași solvenți sînt reprezentate în figura 3.15. Gruparea C=O din molecula 2-metoxi-3,

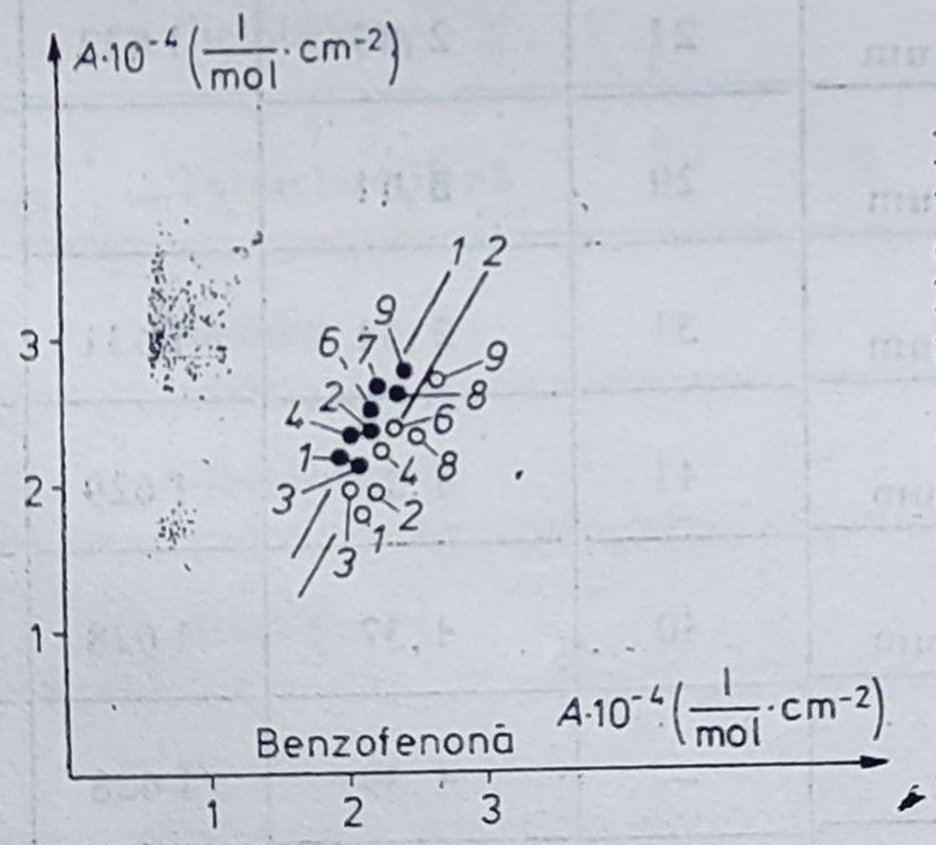


Fig. 3.15. — Raportul dintre intensitățile integrale ale benzilor ce corespund vibrațiilor de valență ale grupării C=O din moleculele 2-hidroxibenzofenonă (dreapta *2*), 2-metoxi-3, 6-dimetil-4-nitro-benzofenonă (dreapta *1*) și benzofenonă solvite în aceiași solvenți. Numerotarea punctelor corespunde ordinii solvenților din tabelul 3.5.

6-dimetil-4-nitrobenzofenonă nu participă la vreo legătură de hidrogen intramoleculară în timp cu aceeași grupare din molecula de 2-hidroxibezofenonă participă la realizarea unei legături interioare de hidrogen.

Întrucît în exemplele analizate intensitățile integrale ale benzilor de absorbție ce corespund grupărilor atomice din substanțele de cercetat sînt apropiate ca valoare de intensitățile integrale ale benzilor ce corespund acelorași grupări atomice din moleculele luate drept etalon, putem admite în primă aproximație că erorile de măsură sînt aceleași pentru toate benzile de absorbție luate în considerare. Dependențele liniare obținute arată că sol-

venții folosiți influențează în același mod intensitățile integrale ale benzilor de vibrație atît pentru grupările C=O care participă la legături de hidrogen intramoleculare, cît și pentru grupările C=O, care nu participă la asemenea legături. Dependențele liniare scot în evidență și faptul că modificările intensităților integrale se datoresc în special influenței unor interacțiuni moleculare de aceeași natură ce se manifestă în soluțiile considerate. Abateri de la acest gen de dependențe s-au obținut numai pentru valorile intensităților integrale ale benzilor considerate, atunci cînd substanțele de studiat sînt solvite în cloroform.

O dependență liniară asemănătoare a fost obținută și pentru intensitățile integrale ale benzilor de absorbție IR ce corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor amino din moleculele N-etilanilină și 3-monometilamină-N-

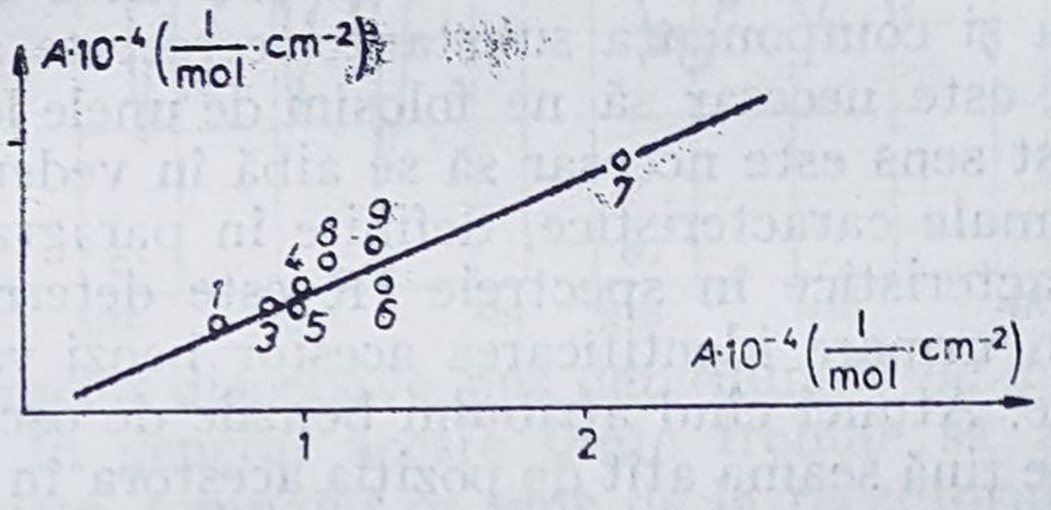


Fig. 3.16. — Raportul dintre intenstățile integrale ale benzilor ce corespund vibrațiilor de valență ale grupărilor N—H din moleculele 3-monometilamino-N-metil ftalimidă și N-etilanilină, solvite în aceiași solvenți. Numerotarea punctelor corespunde ordinii solvenților din tabelul 3.6.

metilftalimidă (fig. 3.16). S-a constatat că unele puncte se abat mai mult de la dependența liniară prezisă de relația (3.61). Aceste puncte corespund intensităților integrale ale benzilor luate în studiu atunci cînd substanțele de cercetat sînt solvite în solvenți polari. Abaterile indică faptul că în aceste sisteme se manifestă și interacțiuni moleculare suplimentare cu caracter specific de tip donor-acceptor cu formarea unor legături de hidrogen.

Se mai poate face și remarca că pentru derivații de benzofenonă și moleculele ce conțin în structura lor grupările atomice N—H, deplasarea maximelor benzilor de absorbție spre lungimi de undă mari în diferiți solvenți este însoțită de creșterea intensităților integrale ale benzilor respective (vezi tabelele 3.5 și 3.6).

Analiza valorilor semilărgimilor benzilor de absorbție al grupărilor C=O (tabelul 3.5) arată că prezența legăturilor de hidrogen intramoleculare influențează puțin aceste valori. O influență puternică asupra semilărgimilor benzilor o au natura și locul substituenților în inelul benzenic. Astfel, substituenții Cl, Br, CH_3, izopropil, în unii derivați ai 2-hidroxibenzofenonei duc la creșterea semilărgimilor benzilor aproape de 1,5 ori.

Pentru complecșii acidului izotiocianic studiile spectrale au permis să se stabilească între semilărgimea benzii $\Delta\nu_{1/2}$ și deplasarea aceleeași benzi $\Delta\nu$ o relație de forma

$$\Delta\nu_{1/2} = 36 + 1{,}1\Delta\nu - 0{,}00023\Delta\nu^2. \qquad (3.62)$$

Studiul manifestărilor interacțiunilor moleculare de tip donor-acceptor ce duc la formarea legăturilor de hidrogen inter-și intramoleculare are o deosebită importanță, deoarece structura și proprietățile unor molecule complexe, de exemplu componente ale materiei vii (proteine, zaharuri, polipeptide, gelatină, amidon, acizi nucleici etc.) sînt determinate de prezența și proprietățile acestor legături.

3.1.6. TEHNICI INSTRUMENTALE ÎN SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ÎN IR

Spectrofotometrele moderne pentru obținerea spectrelor de absorbție IR sînt automatizate și permit obținerea informațiilor necesare pentru o analiză spectrală în aproximativ 15 ÷ 35 minute. Domeniul spectral folosit cel mai des pentru analize spectrale este cuprins între 4 000 și 400 cm^{-1}. Limita inferioară a domeniului spectral amintit pentru spectrofotometrele care au în dotarea lor prisme de bromură de cesiu sau rețele de difracție poate coborî chiar pînă la 200 cm^{-1} (50 μm).

Teoria oscilațiilor și a spectrelor de oscilație ale moleculelor poliatomice permite să se calculeze spectrele de vibrație, dacă se cunoaște structura și valorile constantelor de forță pentru molecula de cercetat. Problema inversă, a calculului structurii unei molecule poliatomice dacă se cunoaște spectrul IR, în general, nu poate fi rezolvată. Pentru a trage unele concluzii despre structura și componența substanței cercetate avînd spectrul de vibrație al acesteia este necesar să ne folosim de unele legități empirice și semiempirice. În acest sens este necesar să se aibă în vedere în primul rînd grupul oscilațiilor normale caracteristice, definite în paragrafele anterioare. Existența benzilor caracteristice în spectrele IR este determinată de structura moleculelor și prin urmare identificarea acestor benzi va permite efectuarea analizei spectrale. Atunci cînd atribuim benzile de oscilație unor grupări atomice trebuie să se țină seama atît de poziția acestora în spectru, cît și de forma și intensitatea lor.

Domeniul spectral în care apar cele mai importante benzi de vibrație caracteristice este cuprins între 4 000 și 1 500 cm^{-1}. În domeniul lungimilor de undă mari $\lambda > 7\mu m$ ($\nu < 1\,500\ cm^{-1}$) de obicei apar în spectru un număr mare de benzi, iar identificarea acestora, cîteodată este destul de dificilă. Totuși, spectrele în acest domeniu sînt diferite pentru substanțe diferite. În acest sens se obișnuiește să se folosească următoarea comparație. Așa cum degetele de la mîinile a două persoane se deosebesc între ele, așa și spectrele diferitelor substanțe își vor păstra individualitatea în domeniul numerelor de undă mai mici de 1 500 cm^{-1}. Din această cauză domeniul spectral amintit se obișnuiește să se numească și domeniul amprentelor digitale. În acest domeniu spectral se vor găsi benzile de vibrație ce corespund unor grupări atomice de masă mare. Întrucît în acest interval apar și benzi necaracteristice, informațiile ce le căpătam nu sînt suficient de sigure și este necesar să se facă apel la informații suplimentare despre natura substanței investigate.

Spectrofotometrele moderne cu două fascicule sînt însoțite de instrucțiuni în care sînt trecute cele mai importante date tehnice. Totuși, alegerea parametrilor optimi pentru obținerea unor spectre de vibrație de calitate se face de către operator. Parametrii cei mai importanți sînt următorii: (a) grosimea stratului absorbant; (b) alegerea prismei potrivite, în cazul spectrofotometrelor cu mai multe prisme; (c) programul de fantă; (d) viteza de înregistrare a spectrelor; (e) mărimea amplificării.

Spectrele ce le folosim pentru analize spectrale trebuie să le obținem cu astfel de grosimi ale stratului absorbant încît cele mai intense benzi de oscilație să aibă în maximul de absorbție o valoare pentru transmisie de cel puțin 80—95%. Astfel de benzi aparțin, de exemplu, oscilațiilor de valență ale grupării C—H și le găsim în domeniul spectral 2 800 ÷ 3 000 cm^{-1}, oscilațiilor de valență ale grupării carbonil (1 620—1 750 cm^{-1}) etc. Pentru foarte multe substanțe organice o astfel de grosime a stratului absorbant trebuie

să aibă o valoare cuprinsă între 20 și 30 μm. În cazul cînd probele se găsesc sub formă de suspensii sau tablete presate este necesar ca grosimea stratului absorbant să fie mai mare.

Alegerea corectă a vitezei de înregistrare a spectrelor și a amplificării semnalului este ilustrată în figura 3.17. Gradul de monocromaticitate al radia-

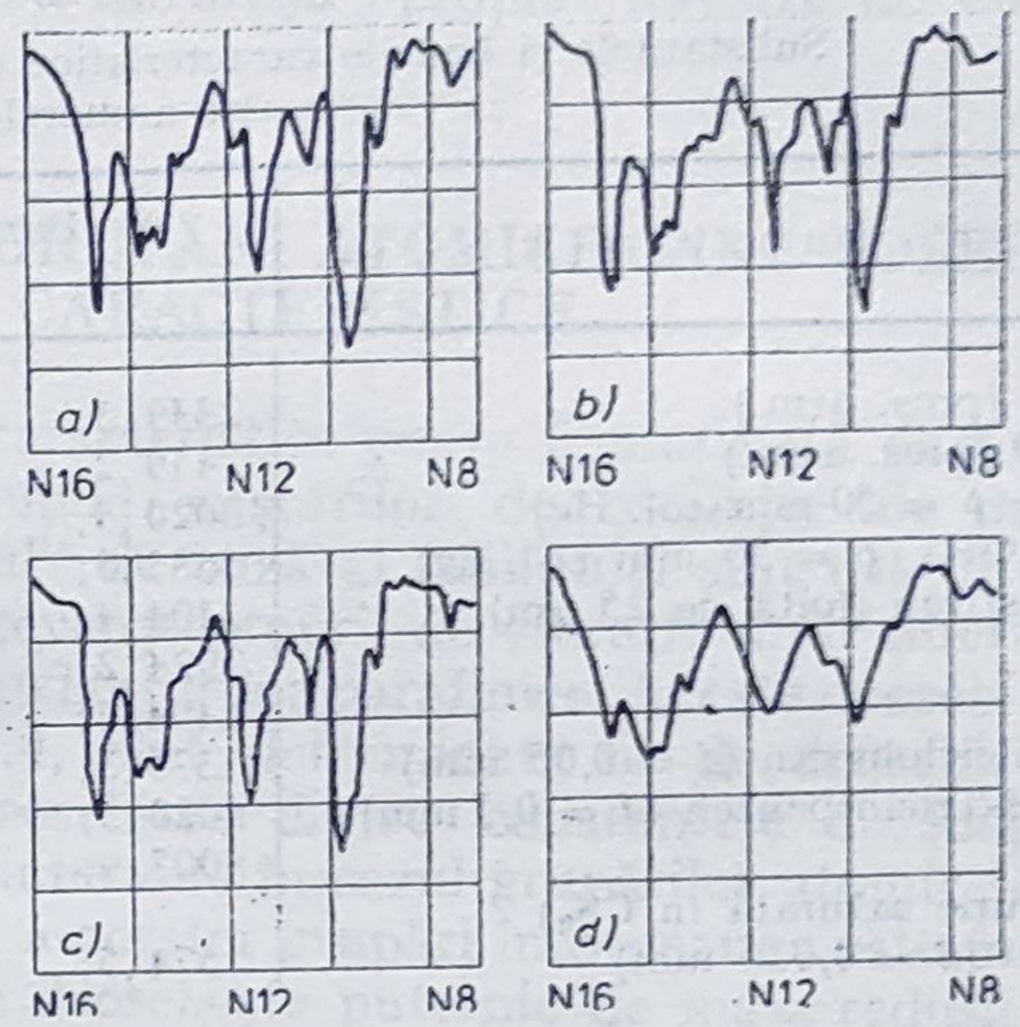


Fig. 3.17. — Spectrul obținut în condiții normale (*a*). Fanta este puțin îngustă. Umerii unor benzi devin niște linii orizontale (*b*). Amplificarea este mică. Pe conturul spectrului încep să apară trepte (*c*). Viteza de înregistrare a spectrului este prea mare. Benzile spectrale sînt deformate (*d*).

ției și puterea de separație a sistemelor dispersive sînt determinate de mărimea fantelor spectrofotometrului. În general aceste fante trebuie să aibă lărgimi minime. La fante prea înguste, semnalul ce vine de la receptorul de radiații este mic și chiar dacă amplificarea o luăm maximă, sistemul fotometric al aparatului nu mai lucrează normal.

Intensitatea radiațiilor emise de sursele spectrale IR scade mult în domeniul lungimilor de undă mari. Din acest motiv este necesar ca treptat să se mărească fantele după un program bine stabilit. Alegerea de către operator a unui program de fantă nepotrivit duce la înregistrarea unor spectre de o slabă calitate, deoarece scade simțitor puterea de separație a spectrofotometrului. Pe de altă parte, programul de fantă optim trebuie să fie corelat cu o amplifi care optimă a semnalului obținut de la receptorul de radiații.

Tabelul 3.7

Unele materiale ce se folosesc în spectroscopia IR

Materialul din care este confecționată prisma	Limita maximă de transparență μm [cm^{-1}]	Domeniile spectrale de utilizare μm [cm^{-1}]
Li F	7 (1429)	2,5— 6 (4000—1667)
Ca F	9 (1111)	3— 7 (3333—1429)
Na Cl	16 (625)	5—15 (2000—666)
K Cl	21 (476)	10—20 (1000—500)
K Br	28	15—25 (666 —400)

Alegerea vitezei de înregistrare a spectrelor trebuie să se facă în așa fel încît să se țină cont de forma benzilor spectrale cît și de inerția sistemului de înregistrare. Dacă vitezele de înregistrare sînt prea mari, atunci absorbția în maxim a benzilor este mult mai mică decît cea adevărată și în plus unele benzi de intensitate mai mică pot să nu mai apară deloc în spectru.

În tabelul 3.7 sînt date domeniile spectrale și materialele din care se confecționează prismele ce se folosesc pentru obținerea spectrelor de vibrație din

aceste intervale spectrale. În tabelul 3.8 sînt prezentate unele substanțe ce se folosesc pentru verificarea scalei numerelor de undă ale spectrofotometrului.

Așa cum rezultă din tabelul 3.8 cele mai potirivite materiale optice pentru a fi folosite în domeniul spectral IR sînt clorurile de natriu, de potasiu, bromura de potasiu și florura de litiu.

Tabelul 3.8

Substanțele și benzile caracteristice ce se folosesc pentru verificarea scalei numerelor de undă

Substanța	Pozițiile maximelor benzilor de absorbție [cm^{-1}]				
CO_2 (pres. atm.)	2349,3;	720,5;	667,3;		
H_2O (pres. atm.)	419,2				
CH_4 (p = 50 mm col. Hg)	3020,3;				
CH_3OH (p = 50 mm col. Hg)	3683,0;	2054;	1034,2		
Polistiren (foiță de 25 μm)	3104,4;	3082,6	3060,5;	3026,5;	3002,8;
	2924,2;	2850,0;	1945,8;	1801,6;	1602,7;
	1494,6;	1028,1;	906,0;		
Metilciclohexan (d = 0,05 mm)	1375,5;	871,3;	842,8;		
1,2,4-Triclorbenzen (d = 0,5 mm)	6020,3;	4644,2;	4322,9;	4160,3;	4101,6;
	4007,9;	3930,6;	486,6;		
(Soluție saturată în CS_2) (d = 0,025 mm)	574,5;	550,5;	458,6;	439,3	

Dar aceste materiale sînt destul de higroscopice și este necesar să nu vină în contact cu vaporii de apă din atmosferă sau cu eventuale impurități din soluțiile ce le studiem. Grosimea optimă de prelucrare a cristalelor materialelor menționate este de aproximativ 5 mm. Dificultăți mari le întîlnim la prelucrarea cristalelor de florură de litiu și de KRS-5. În tabelul 3.9 sînt prezentate o serie de materiale optice și indicate pentru fiecare limita pînă la care sînt trasparente, precum și solubilitatea în apă exprimată în g/100 ml la o temperatură de 20°C. Limitele maxime exprimate în cm^{-1} pînă la care materialele respective sînt transparente sînt valabile pentru o grosime de 5mm. În

Tabelul 3.9

Materiale folosite în spectroscopia IR

Materialul	Limita de transparență [cm^{-1}]	Solubilitatea în apă g/100 ml la 20°C
Li F	1 400	0,27
Ca F	1 000	0,0016
Na Cl	500	36,0
K Br	310	65,0
KRS5 (44% TlBr + 56% TlI)	200	0,05
KRS6 (60% TlCl + 40% TlI)	300	0,32
Cuarț topit	2 700	0
Cuarț	2 300	0
$MgO \cdot Al_2O_3$	2 000	0,0006
Al_2O_3	1 900	0
Na F	1 000	4,0
$Cd F_2$	950	—
Cs I	165	44,0
As_2S_3	700	0,0017 (100°C)
Ag Cl	350	0,00015

acest caz transmisia materialului optic scade la jumătate. Din tabelul 3.9 se observă că în cazul soluțiilor apoase se pot folosi cuve cu ferestre de florură de calciu, clorură de argint etc., iar pentru infraroșu apropiat ferestre de cuarț topit.

3.1.7. DESCRIEREA UNOR GRUPĂRI ATOMICE CARE POSEDĂ BENZI DE VIBRAȚIE CARACTERISTICE

Existența benzilor de vibrație caracteristice poate fi motivată dacă se ia în considerare faptul că interacțiunile mișcărilor de oscilație ale unei anumite grupări atomice cu „scheletul" de bază al moleculei sînt destul de slabe în cazul grupărilor ce posedă frecvențe proprii de vibrație mult diferite de frecvențele de oscilație ale inelelor sau lanțurilor parafinice. Aceste deosebiri, așa cum s-a arătat în paragraful 3.1.4, sînt determinate fie de deosebirea netă dintre masele reduse, fie de deosebirea dintre constantele de forță. Deosebirea netă dintre masele reduse intervine în cazul grupărilor atomice ce conțin hidrogen, deoarece masa redusă a acestor grupări întotdeauna este mai mică decît unitatea și prin urmare se deosebește puternic de masa redusă a celorlalte părți din moleculă în componenta cărora intră atomi de carbon. Din această cauză benzile ce corespund oscilațiilor de valență ale unor grupări ce conțin atomi de hidrogen se găsesc în domeniul spectral $4\,000 \div 2\,000\ cm^{-1}$. Aceste benzi sînt ușor de recunoscut și sînt destul de importante pentru analizele structurale.

Gruparea atomică O—H, în cazul cînd nu participă la formarea unor legături de hidrogen, posedă o bandă caracteristică datorată oscilațiilor simetrice în intervalul spectral $3\,590 \div 3\,650\ cm^{-1}$. În cazul cînd se formează unele asociații moleculare datorită interacțiunilor de tip donor-acceptor de forma O—H...O, acestea se pot pune în evidență foarte ușor cu ajutorul spectrelor IR prin intermediul unor benzi de vibrație caracteristice ce apar în spectru. Aceste benzi sînt foarte largi, apar la frecvențe mai joase și corespund stărilor de echilibru ale asociațiilor moleculare formate. Experimental s-a constatat că pozițiile acestor benzi depind în primul rînd de tăria legăturilor de hidrogen formate, iar în cazul structurii chelatice, de exemplu, frecvența ν_{OH} poate să coboare chiar pînă la $2\,500\ cm^{-1}$. În figura 3.18 sînt arătate benzile caracteristice ce corespund oscilațiilor de valență ale grupărilor O—H libere și asociate.

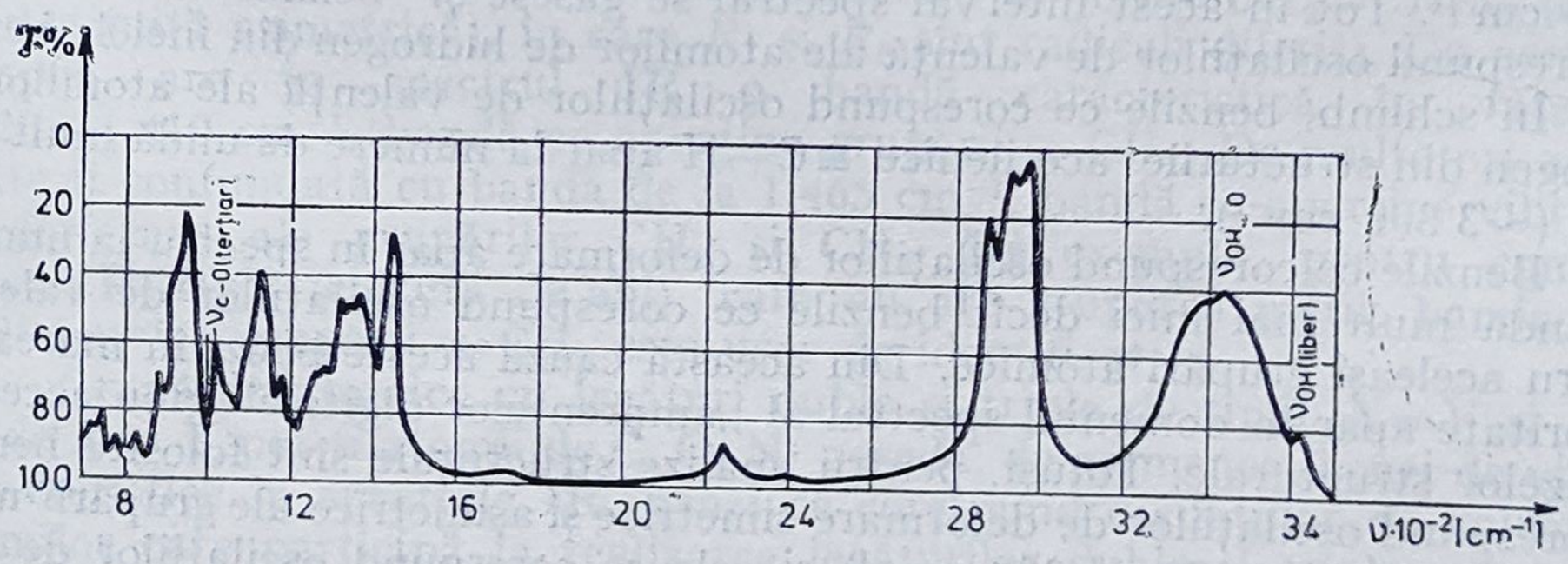


Fig. 3.18 — Benzile de vibrație IR ce corespund oscilațiilor de valență ale grupării OH libere și asociate.

Benzile de absorbție ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor de hidrogen din grupările amino au maximele în intervalul de frecvențe $3\,300 \div$

3 500 cm^{-1}. În cazul cînd se formează și legături de hidrogen, maximele acestor benzi se deplasează spre frecvențe mai joase, dar nu depășesc aproximativ 3 100 cm^{-1}.

Grupările amino primare (NH_2) spre deosebire de cele secundare (NH) posedă două maxime de absorbție. Aceste maxime corespund oscilațiilor de valență simetrice și asimetrice (fig. 3.19).

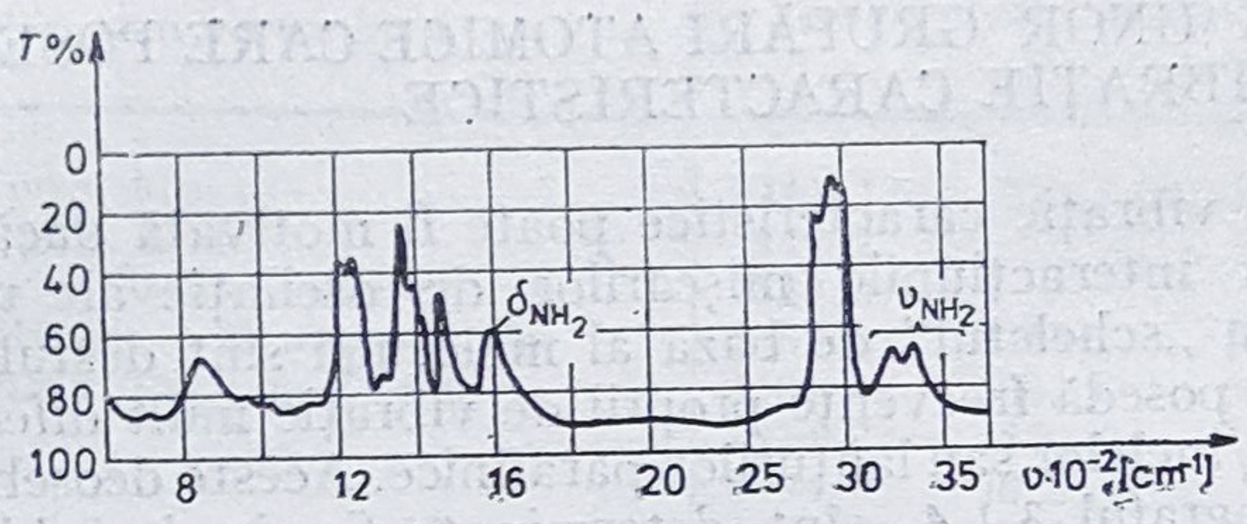


Fig. 3.19. — Pozițiile benzilor ce corespund oscilațiilor de valență și de deformare ale atomilor de hidrogen din grupările amino primare.

Majoritatea substanțelor organice posedă benzi de absorbție caracteristice în domeniul spectral 2 800 ÷ 3 000 cm^{-1}, benzi ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor de hidrogen din grupările CH_3, CH_2 și CH din lanțurile parafinice. În cazul în care atomii de hidrogen sînt legați de atomul de carbon printr-o hibridizare sp^2, atunci maximele corespunzătoare oscilațiilor de valență se găsesc aproximativ la 3 000—3 100 cm^{-1}. Astfel, grupării atomice $=CH_2$ îi corespunde o bandă al cărei maxim se găsește la 3 075 ÷ 3 095 cm^{-1}, iar grupării atomice =CH o bandă cu maximul la 3 010 ÷ 3 040 cm^{-1}. De remarcat și faptul că acei compuși care conțin gruparea vinilică —CH=CH—. (ex. calconele) vor poseda în domeniul spectral indicat mai sus ambele benzi de vibrație. Benzile de vibrație caracteristice enumerate mai sus le întîlnim și în spectrele IR ale alchenelor. Cînd există un singur substituent atașat legăturii duble $RCH=CH_2$, apar ambele benzi, iar cînd într-o alchenă sînt doi substituenți de tip R ($RRC=CH_2$), atunci apare o singură bandă al cărei maxim se găsește la aproximativ 3 079 cm^{-1}. Pentru o alchenă cu o structură moleculară de forma $RRC=CRH$ apare o singură bandă cu maximul la 3 019 cm^{-1}.

Prezența unui halogen în structura moleculară a unei alchene poate produce o deplasare a tuturor benzilor discutate mai sus. De exemplu, în spectrul 1,1-dicloretilenei banda datorată vibrațiilor de întindere are maximul 3 085 cm^{-1}. Tot în acest interval spectral se găsesc și benzile de absorbție ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor de hidrogen din inelele benzenice. În schimb, benzile ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor de hidrogen din structurile acetilenice ≡C—H apar la numere de undă mult mai mari (~3 300 cm^{-1}).

Benzile ce corespund oscilațiilor de deformare apar în spectru la numere de undă mult mai mici decît benzile ce corespund oscilațiilor de valență, pentru aceleași grupări atomice. Din această cauză aceste benzi în marea lor majoritate apar în domeniul spectral al „amprentelor digitale" greu accesibil analizelor structurale. Totuși, pentru analize structurale sînt folosite benzile ce corespund oscilațiilor de deformare simetrice și asimetrice ale grupării metil (1 430 ÷ 1 470 și 1 370 ÷ 1 380 cm^{-1}) și cele ce corespund oscilațiilor de forfecare ale grupării metilenice (1 445 ÷ 1 485 cm^{-1}). O importanță practică deosebită o au și benzile ce corespund oscilațiilor de deformare în plan și în afara planului ale atomilor de hidrogen din gruparea =C—H și de pe inelele benzenice.

La numere de undă mai mari apar benzile de absorbție ce corespund oscilațiilor de deformare ale atomilor de hidrogen din aminele primare (1 590 ÷ 1 650 cm^{-1}) și aminelor secundare (NH) (1 510 ÷ 1 570 cm^{-1}).

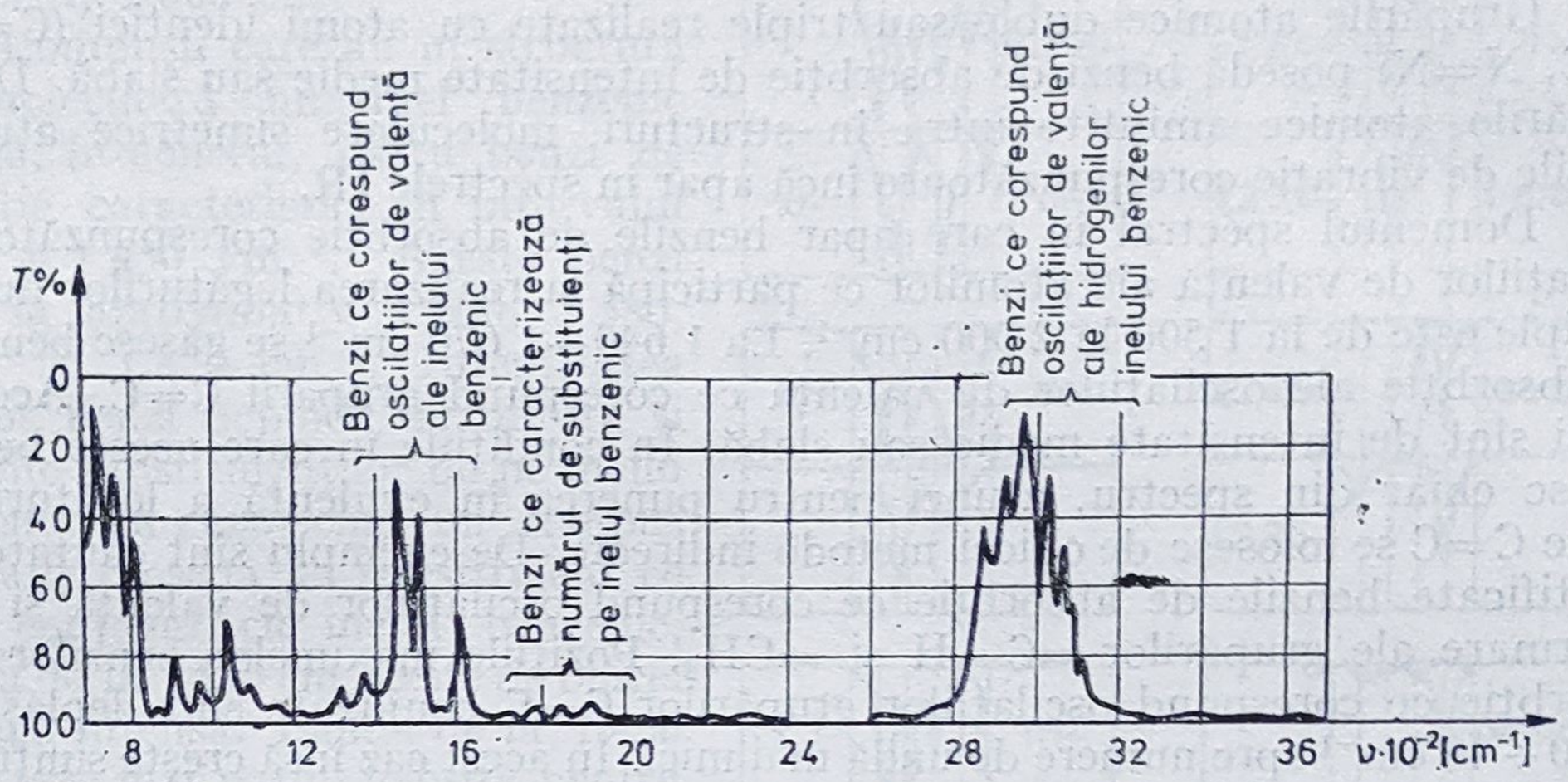


Fig. 3.20. — Benzi de oscilație caracteristice în spectrele IR pentru substanțe în a căror structură moleculară există inele aromatice.

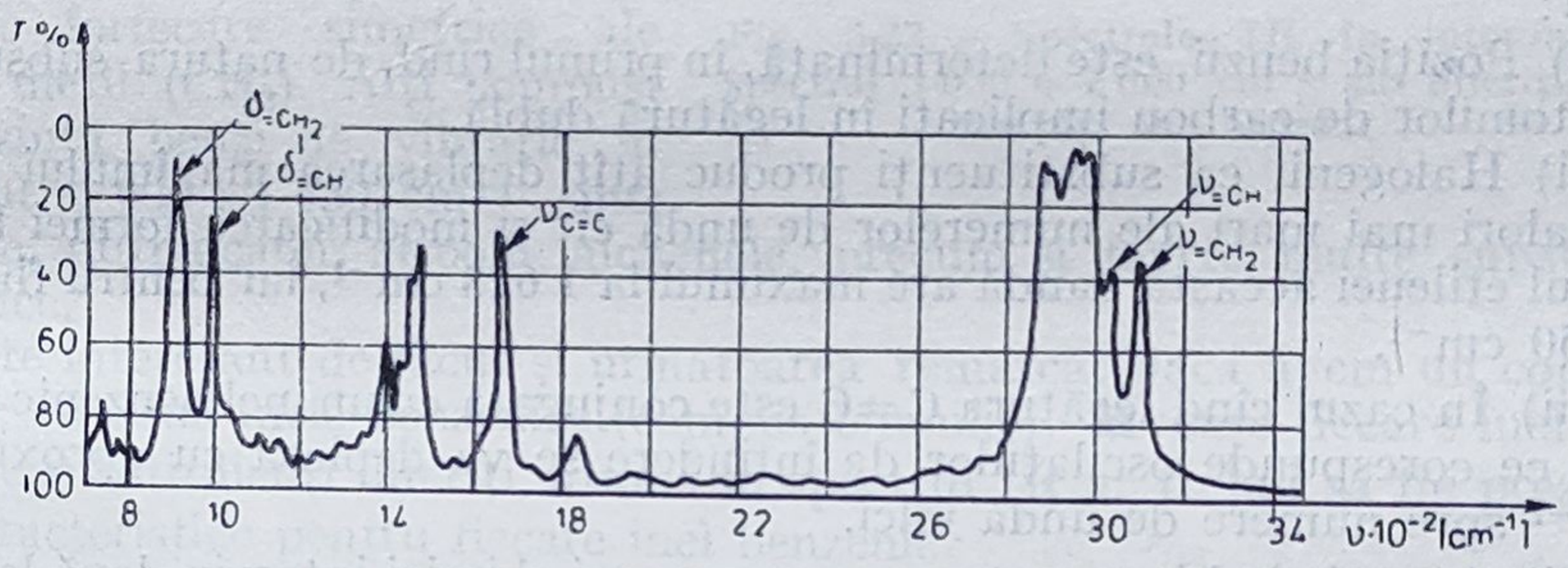


Fig. 3.21. — Manifestarea în spectrul IR a legăturilor duble C=C.

Pentru fixarea noțiunilor enumerate mai sus, în calitate de exemplu, să analizăm un sistem cu o structură moleculară de forma $CH_2{=}CR_1R_2$ (etilenă disubstituită asimetrică), în care R_1 și R_2 sînt radicali diferiți. Un asemenea compus are în spectrul IR o bandă caracteristică în intervalul 1 420 ÷ 1 410 cm^{-1}, bandă ce aparține grupării $=CH_2$. De multe ori această poate fi confundată cu banda de la 1 465 cm^{-1}, bandă ce aparține vibrațiilor de forfecare ale grupărilor CH_2 și CH_3. De exemplu, pentru compusul $CH_2{=}CHCH_2Cl$ (clorură de alil), care nu are gruparea metil, banda de la 1 420 cm^{-1} a grupării $=CH_2$ este ușor de identificat,

Grupările atomice cu legături duble și triple de tipul $X{=}Y$ și $X{\equiv}Y$ (unde X și Y pot fi atomii de C, O, N) posedă, de asemenea, benzi de vibrație caracteristice în spectrele IR, benzi ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor care participă la realizarea legăturilor duble și triple considerate. Grupările atomice de tipul C=C, C≡C, C=O, N=O, C≡N etc. posedă mase reduse de valori apropiate, în schimb diferă destul de mult între ele valorile constantelor de forță care depind de numărul electronilor ce participă la realizarea legăturii și de efectul de conjugare.

S-a stabilit, de asemenea, că intensitatea acestor benzi de vibrație depinde în primul rînd de mărimea derivatei parțiale a momentului de dipol în raport cu coordonata normală de vibrație. Astfel, următoarele grupări atomice polare C=O, N=O, S=O etc. de electronegativități diferite posedă benzi de vibrație foarte intense în IR și din această cauză sînt ușor de identificat atunci cînd efectuăm analize structurale.

Grupările atomice duble sau triple realizate cu atomi identici (C=C, C≡C, N=N) posedă benzi de absorbție de intensitate medie sau slabă. Dacă grupările atomice amintite intră în structuri moleculare simetrice atunci benzile de vibrație corespunzătoare încă apar în spectrele IR.

Domeniul spectral în care apar benzile de absorbție corespunzătoare oscilațiilor de valență ale atomilor ce participă la realizarea legăturilor duble și triple este de la 1 500 la 2 000 cm^{-1}. La 1 640—1 670 cm^{-1} se găsesc benzile de absorbție ale oscilațiilor de valență ce corespund grupării C=C. Aceste benzi sînt de intensitate medie sau slabă. În condițiile în care aceste benzi lipsesc chiar din spectru, atunci pentru punerea în evidență a legăturilor duble C=C se folosesc de obicei metode indirecte. De exemplu sînt căutate și identificate benzile de absorbție ce corespund oscilațiilor de valență și de deformare ale grupărilor =C—H și $=CH_2$. Pozițiile maximelor benzilor de absorbție ce corespund oscilațiilor grupărilor C=C conjugate sînt deplasate cu 30 ÷ 40 cm^{-1} spre numere de undă mai mici. În acest caz însă crește simțitor intensitatea benzilor.

Cercetările experimentale au stabilit că poziția maximului benzii ce corespunde oscilațiilor de întindere a grupării C=C depinde de următorii factori:

i) Poziția benzii, este determinată, în primul rînd, de natura substituenților atomilor de carbon implicați în legătură dublă.

ii) Halogenii ca substituenți produc atît deplasarea maximului benzii spre valori mai mari ale numerelor de undă cît și modificarea formei benzii. În cazul etilenei această bandă are maximul la 1 628 cm^{-1}, iar pentru fluorenă la 1 650 cm^{-1}.

iii) În cazul cînd legătura C=C este conjugată cu un inel benzenic atunci banda ce corespunde oscilațiilor de întindere se va deplasa cu aproximativ 30 cm^{-1} spre numere de undă mici.

iiii) Atunci cînd în structura unor compuși chimici intervin două legături duble, conjugate una în raport cu cealaltă, în spectru apar două benzi ce corespund vibrațiilor de întindere, iar banda ce se găsește la frecvențe mai joase este mai intensă decît cealaltă.

Dacă într-o structură moleculară sînt prezente atît legătura dublă C=C, cît și gruparea carbonil, C=O, atunci vibrațiile de întindere ale acestor grupări le corespund în spectrul de vibrație două benzi. Banda ce corespunde carbonilului este mult mai intensă decît banda legăturii duble, C=C, iar aceasta din urmă va apărea ca un umăr la banda ce aparține legăturii C=O.

Identificarea umărului și pozițiile substituenților din molecula de benzen se face cu ajutorul benzilor de absorbție ce apar în domeniul spectral 1 650—2 000 cm^{-1}. Pentru benzenul monosubstituit, de exemplu, apare o serie de patru benzi. Spectrele IR pentru intervalul spectral amintit, ale diverșilor derivați de benzen, în care sînt înlocuiți 1 pînă la 6 atomi de hidrogen din inelul benzenic, sînt date în figura 3.22. Benzile din acest domeniu spectral corespund armonicilor sau sînt rezultatul unor suprapuneri de benzi. Întrucît aceste benzi sînt de intensitate slabă, pentru obținerea lor este necesar să se lucreze cu straturi de substanțe de grosimi mari.

Se mai poate face sublinierea că în intervalul spectral indicat în figura 3.22 apare și banda ce corespunde oscilațiilor de valență antisimetrice ale atomilor din gruparea C=C=C (1 950 cm^{-1}). Banda ce corespunde oscilațiilor simetrice ale aceloraşi atomi se găsește la numere de undă mult mai mici, 1 060 cm^{-1}.

Compușii care au în structura lor moleculară un inel benzenic posedă, în general, patru benzi de vibrație caracteristice în intervalul 1 600 ÷ 1 450 cm^{-1}. Aceste benzi apar la aproximativ 1 600, 1 585, 1 500 și 1 450 cm^{-1}. Intensitatea acestor benzi depinde de natura și pozițiile substituienților de pe inelul benzenic. În cazul cînd un compus aromatic posedă un substituient ce este conjugat cu inelul benzenic, banda de la 1 585 cm^{-1} este de obicei cea mai intensă. Banda de la 1 450 cm^{-1} este mai puțin folosită pentru analize structurale deoarece se găsește în apropierea benzii de la 1 465 cm^{-1} care corespunde vibrațiilor de forfecare simetrice ale grupării metil (CH_3). Alți compuși care prezintă benzi de vibrație în intervalul 1 600 ÷ 1 450 cm^{-1} sînt: piridinele, nitroalcanii, alcoolii, alchenele, precum și foarte multe substanțe anorganice.

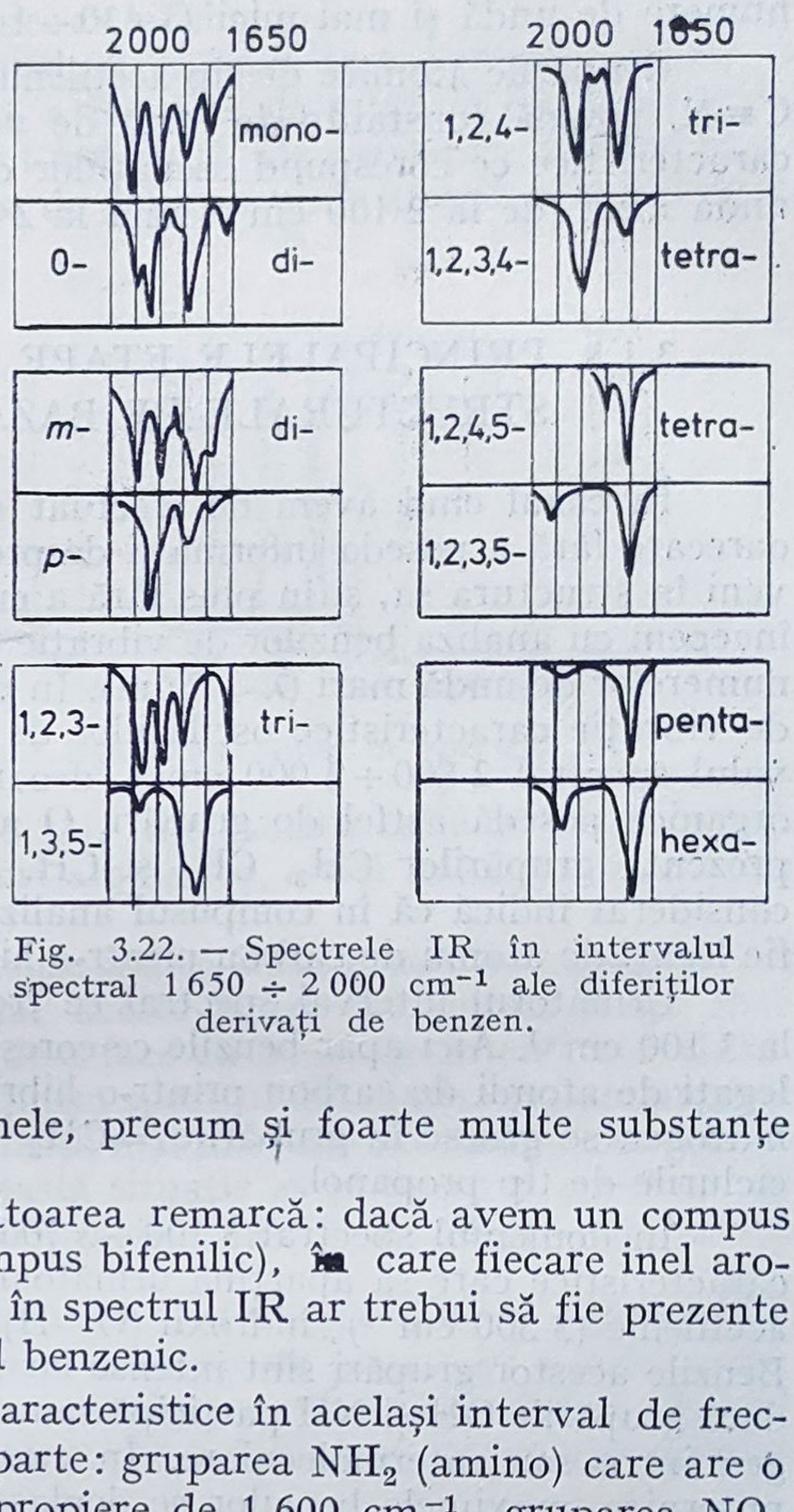


Fig. 3.22. — Spectrele IR în intervalul spectral 1 650 ÷ 2 000 cm^{-1} ale diferiților derivați de benzen.

Este interesant de făcut și următoarea remarcă: dacă avem un compus aromatic cu două inele benzenice (compus bifenilic), în care fiecare inel aromatic are substituienți diferiți, atunci în spectrul IR ar trebui să fie prezente benzi caracteristice pentru fiecare inel benzenic.

Dintre grupările care au benzi caracteristice în același interval de frecvențe ca și inelele aromatice mai fac parte: gruparea NH_2 (amino) care are o bandă de vibrație caracteristică în apropiere de 1 600 cm^{-1}, gruparea NO_2 (nitro) care prezintă o bandă caracteristică la 1 575 cm^{-1}, bandă ce poate fi ușor confundată cu banda caracteristică inelului benzenic de la 1 585 cm^{-1}.

Compușii care conțin gruparea C=0 posedă benzi de vibrație caracteristice care au maximul situat în intervalul 1 850 ÷ 1 620 cm^{-1}. Pentru unii compuși acest interval este mult mai restrîns. Așa de exemplu, aldehidele alifatice au banda carbonilului situată în domeniul de frecvențe 1 750 ÷ ÷ 1 700 cm^{-1}, iar amidele și compușii aromatici în structura cărora intră gruparea carbonil, banda caracteristică oscilațiilor de valență apare în intervalul 1 630 ÷ 1 660 cm^{-1}. În cazul eterilor și anhidridelor, banda corespunzătoare grupării apare la numere de undă mult mai mari (1 780 ÷ 1 870 cm^{-1}).

Benzile de vibrație ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor din gruparea C=N au maximele de absorbție situate în intervalul 1 630 ÷ 1 640 cm^{-1}, iar cele ce corespund oscilațiilor de valență ale grupării

$N{=}O$ se găsesc în dimeniul $1\,500 \div 1\,680$ cm^{-1}. În plus, gruparea $N{=}O$ a nitrozoaminelor din cauza conjugării de tip $p{-}\pi$ cu perechea de electroni neparticipanți a atomului de azot vecin, va poseda o bandă de vibrație la numere de undă și mai mici ($1\,430 \div 1\,500$ cm^{-1}).

Grupările atomice de tip acetilenic sau nitril de forma $C{\equiv}C$ și respectiv $C{\equiv}N$, posedă constante de forță de valori mari și în consecință și benzile caracteristice ce corespund oscilațiilor de întindere se vor găsi la numere de undă mari (de la 2 100 cm^{-1} pînă la 2 260 cm^{-1}).

3.1.8. PRINCIPALELE ETAPE ÎN EFECTUAREA ANALIZELOR STRUCTURALE PE BAZA SPECTRELOR IR

În cazul cînd avem de efectuat o analiză structurală a unui compus oarecare fără a poseda informații despre grupările atomice ce ar putea interveni în structura sa, și în plus fără a cunoaște formula brută, este indicat să începem cu analiza benzilor de vibrație caracteristice ce se găsesc în domeniul numerelor de undă mari ($\lambda < 7\mu$ m). În primul rînd trebuie să urmărim benzile de vibrație caracteristice oscilațiilor de valență ale grupării C—H din intervalul spectral $2\,800 \div 3\,000$ cm^{-1}, deoarece marea majoritate a substanțelor organice posedă astfel de grupări. O astfel de analiză poate să stabilească prezența grupărilor CH_3, CH_2 și CH. Lipsa acestor benzi în intervalul considerat indică că în compusul analizat lipsesc atomii de hidrogen care să fie legați de atomii de carbon printr-o hibridizare de tip sp^3.

Următorul interval spectral ce trebuie analizat se întinde de la 3 000 la 3 100 cm^{-1}. Aici apar benzile ce corespund oscilațiilor atomilor de hidrogen legați de atomii de carbon printr-o hibridizare de tip sp^2. Astfel de atomi de hidrogen se găsesc în grupările $=CH_2$ și $=CH{-}$, în inelele aromatice și în ciclurile de tip propanol.

În domeniul spectral $3\,100 \div 3\,700$ cm^{-1} pot să apară benzi de vibrații caracteristice care să aparțină următoarele grupări atomice: $C_{sp}{-}H$, de tip acetilenic (3 300 cm^{-1}); hidroxil (O—H), grupări amino primare și secundare. Benzile acestor grupări sînt intense iar forma și poziția lor depinde de faptul dacă grupările OH și NH participă sau nu la realizarea unor legături de hidrogen intra- sau intermoleculare. În cazul existenței unor legături de hidrogen puternice, maximele benzilor se deplasează mult către numere de undă mai mici, iar valorile semilărgimilor benzilor cresc și ele foarte mult. Dacă în domeniul indicat mai sus apar benzi de intensitate mică, de exemplu la $\approx$ 3 600 cm^{-1}, atunci avem un indiciu că acestea se pot datora vaporilor de apă din încăperea unde se găsește spectrofotometrul.

În domeniul spectral $2\,500 \div 2\,800$ cm^{-1} apar benzile ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor de hidrogen din grupările metoxi (OCH_3), metil, dimetilamino, gruparea aldehidică $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=O\\ \diagdown H\end{matrix}$ ($\sim 2\,700$ cm^{-1}) și mercaptan ($\nu_{SH} \sim 2500$ cm^{-1}). De asemenea, în același interval spectral pot să apară și benzile ce corespund oscilațiilor de valență ale grupării hidroxil, atunci cînd această grupare participă la formarea unor asociații moleculare puternic legate prin punți de hidrogen.

Prezența legăturilor triple $C{\equiv}C$ și $C{\equiv}N$ o putem pune în evidență analizînd benzile ce corespund oscilațiilor de valență ce apar în domeniul

spectral $2\,000 \div 2\,500$ cm^{-1}. Aceste benzi sînt de intensitate variabilă, iar în cazul unor compuși cu structuri simetrice sînt de intensitate mică. Tot în acest domeniu spectral se găsesc și benzile ce corespund oscilațiilor de valență ale grupării Si—H din compușii organici cu siliciu.

Prezența într-o structură moleculară a unui inel benzenic poate fi stabilită numai după o analiză atentă a benzilor de vibrație din intervalele spectrale $1\,600 \div 1\,450$ cm^{-1} și $2\,000 \div 1\,650$ cm^{-1}. De asemenea, trebuie identificate benzile ce corespund oscilațiilor de deformare ale atomilor de hidrogen

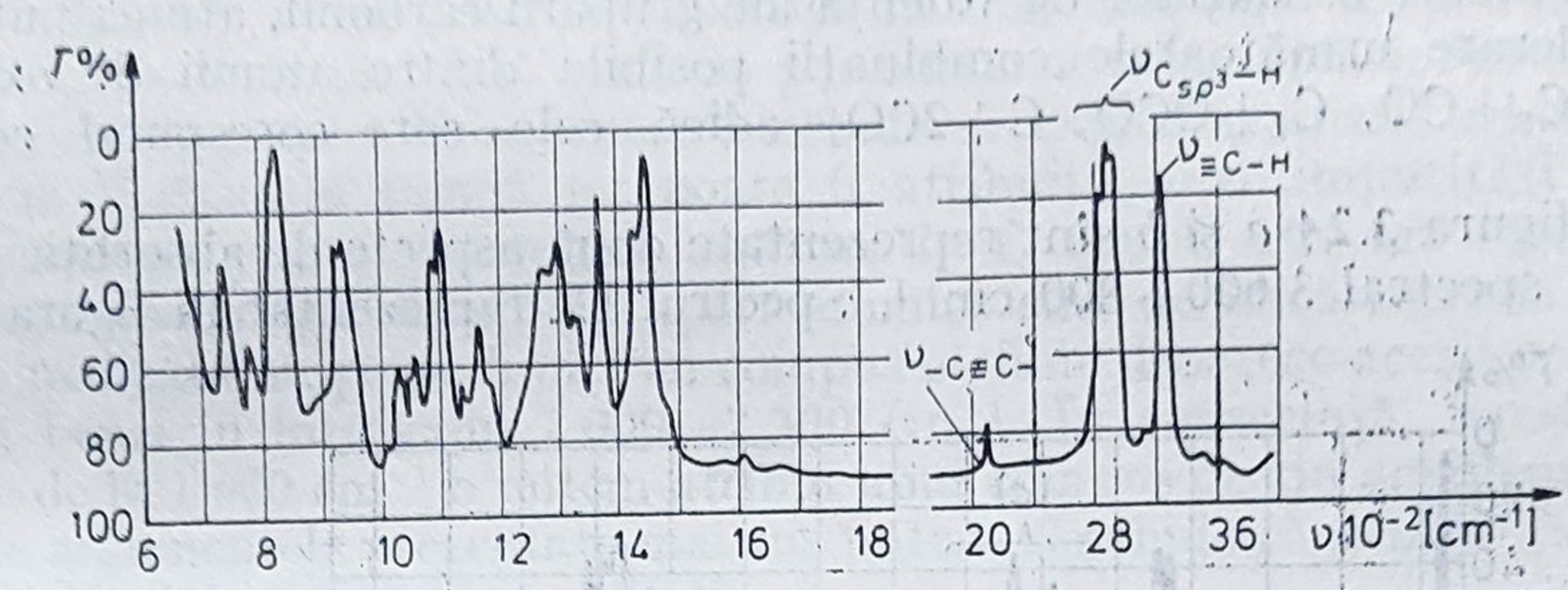


Fig. 3.23. — Manifestarea oscilațiilor legăturilor triple în spectrul IR.

de pe inelul benzenic (fig. 3.22; fig. 3.23). Informațiile ce le obținem permit să stabilim atît prezența unei structuri aromatice, cît și numărul și pozițiile substituienților de pe inelul aromatic.

Lipsa benzilor caracteristice intense indică lipsa grupărilor atomice din structura moleculară cărora le aparțin aceste benzi. Nu putem trage însă aceeași concluzie în cazul cînd avem de-a face cu benzi de intensitate slabă. În acest ultim caz se recomandă să obținem spectrul din diapazonul de numere de undă ce ne interesează și la concentrații mai mari ale substanței de studiat. Este de dorit, de asemenea, ca în această situație să obținem și spectrele de difuzie combinată, deoarece oscilațiile neactive în IR de obicei sînt active în spectrele Raman.

Pentru efectuarea analizei structurale sînt foarte utile și informațiile pe care le putem obține din cunoașterea modului de preparare a substanței, originea ei, componența calitativă sau unele reacții caracteristice. Aceste date permit excluderea unor anumite structuri și limitează alegerea grupărilor atomice funcționale posibile.

Cunoașterea exactă a masei moleculare poate ajuta, de asemenea, la stabilirea structurii moleculare a substanței analizate.

Valorile maselor moleculare pot fi determinate aplicînd metodele spectrometriei de masă. Se cunoaște, de asemenea, că la o valoare a masei moleculare exprimată printr-un număr impar putem să ne așteptăm că în molecula considerată vor fi prezenți un număr impar de atomi de azot (1, 3, 5,...etc.). Această observație se bazează pe faptul că atomul de azot este singurul element ce intră în compuși organici cu o valență impară pentru o valoare a masei atomice exprimată printr-un număr par. Dacă masa moleculară este exprimată printr-un număr par atunci avem indicii fie despre lipsa azotului, fie despre prezența în moleculă a unui număr par de atomi de azot. Iată un exemplu concret. Dacă o substanță organică are masa moleculară $M = 68$, atunci aceasta poate avea doar următoarele trei formule brute: C_5H_8, C_4H_4O sau $C_3H_4N_2$.

Cunoașterea aproximativă a masei moleculare (cu o precizie pînă la cîteva unități) este, de asemenea, utilă pentru a face aprecieri referitoare la

grupările atomice posibile care ar putea să intre în structura moleculară a substanței cercetate.

Dacă substanța conține doar elementele C, H, O și N, atunci numărul total de atomi de carbon, oxigen și azot dintr-o moleculă îl putem afla din raportul $M/14$ deoarece masele atomilor de C, O și N sînt cuprinse în intervalul de la 12 la 16. De exemplu, dacă avem o substanță cu masa moleculară $M=70$, care nu conține nici un atom de azot și în spectru apare banda de absorbție corespunzătoare oscilațiilor de valență ale grupării carbonil, atunci putem lua în considerare următoarele combinații posibile dintre atomii de oxigen și carbon: C_3+CO, C_2+OCO, $C+2CO$, adică cele care corespund condiției 70/14.

În figura 3.24 *a* și *b* sînt reprezentate două aspecte de absorbție IR din domeniul spectral $3\,600 \div 800$ cm^{-1}. Spectrul IR reprezentat în figura 3.24 *a*

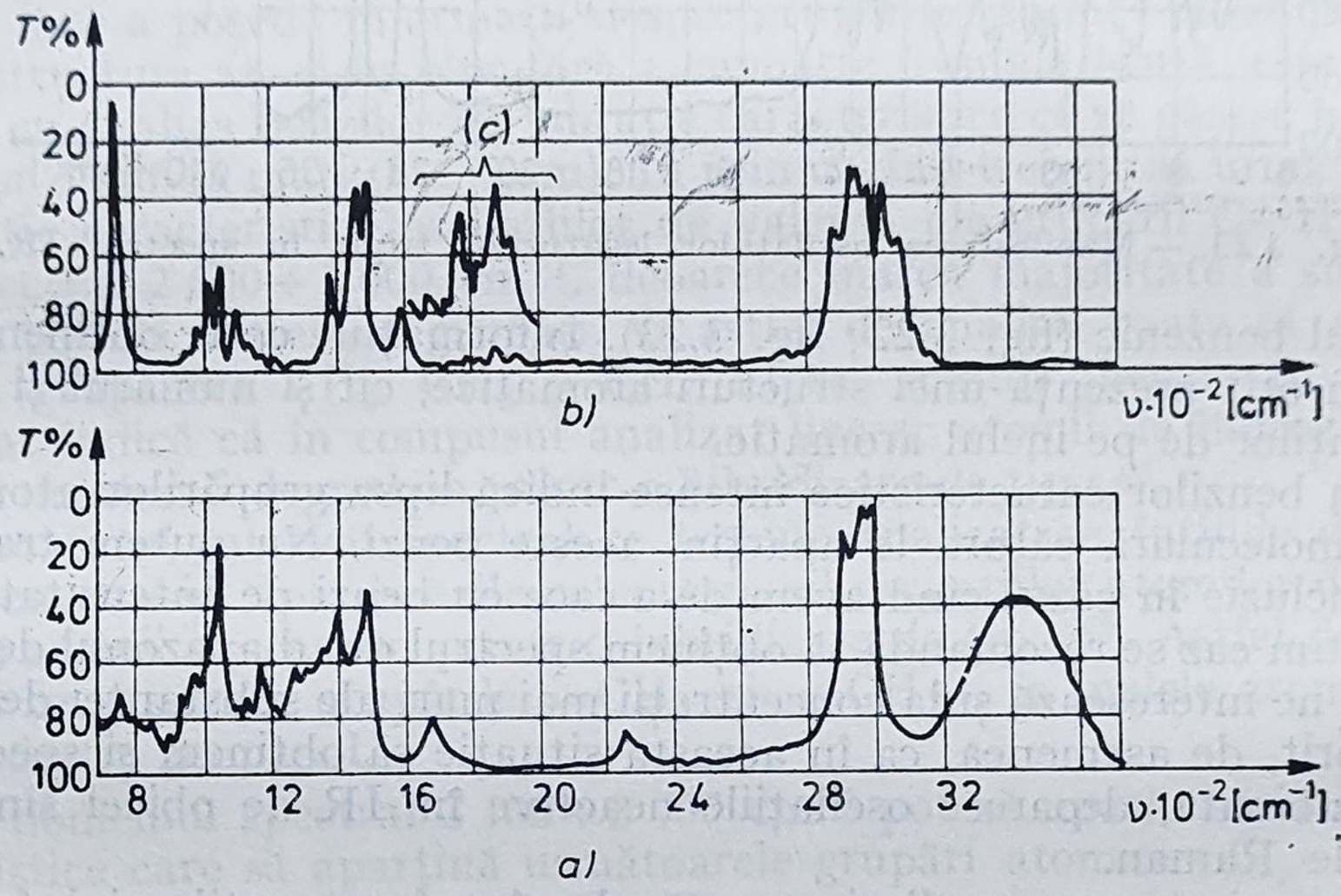


Fig. 3.24. — Exemple de analiză structurală: (c) la o grosime mai mare a stratului absorbant.

aparține unei substanțe care are formula brută $C_{10}H_{18}O$. Grosimea stratului absorbant a fost de 0,02 mm. Analizînd spectrul se observă că în domeniul oscilațiilor de valență ale legăturilor duble și triple există două benzi slabe la 1 660 și 2 220 cm^{-1} care corespund legăturilor carbon-carbon duble și respectiv triple. Porțiunea din spectru ce corespunde numerelor de undă $\nu > 3\,000$ cm^{-1} nu posedă benzi care să corespundă oscilațiilor de valență ale atomului de hidrogen acetilenic și ale hidrogenului legat de un atom de carbon care să participe la o legătură dublă. În schimb se observă o bandă intensă și largă care are maximul la aproximativ 3 380 cm^{-1}. Această ultimă bandă după formă și poziție trebuie să corespundă oscilațiilor de valență ale atomului de hidrogen din gruparea hidroxil, participant la formarea oscilațiilor moleculare prin punți de hidrogen. Prin urmare, singurul atom de oxigen din moleculă participă la realizarea grupării O—H, fapt ce indică că substanța de cercetat face parte din clasa alcoolilor.

Cunoașterea formulei brute a unei substanțe este utilă pentru determinarea nesaturării echivalente — mărime ce determină numărul par de atomi de hidrogen care mai sînt necesari pînă la atingerea componenței limită

$$\mathrm{NE} = n^{\mathrm{IV}} + \frac{n^{\mathrm{III}}}{2} - \frac{n^{\mathrm{I}}}{2} + 1, \qquad (3.63)$$

în care n^{IV}, n^{III} și n^{I} reprezintă, respectiv, numărul de atomi tetravalenți, trivalenți și monovalenți.

Conform relației (3.63), nesaturarea echivalentă (NE) pentru substanța $C_{10}H_{18}O$ al cărui spectru este reprezentat în figura 3.24 *a* va fi egală cu doi (10 — 18/2 + 1), ceea ce ne indică că molecula poate să conțină fie o legătură triplă, fie două legături duble, fie o legătură dublă și un inel benzenic. Posibilitatea ca substanța analizată să fie un alcool cu două cicluri este exclusă deoarece în spectru avem benzi de absorbție în domeniul legăturilor duble (pare). De asemenea, formula brută exclude posibilitatea existenței simultane a legăturilor duble și triple. Prin urmare, trebuie să explicăm apariția benzii de la 1 660 cm^{-1}. Această bandă nu poate fi atribuită unei impurități deoarece impuritatea ar trebui să conțină legături C=C sau C≡C, iar legăturile ce corespund oscilațiilor acestor grupări atomice sînt de mică intensitate. Substanța analizată nu poate fi nici un compus olefinic deoarece acești compuși nu posedă benzi în intervalul 2 000—2 300 cm^{-1}. În consecință, banda de absorbție de la 1 660 cm^{-1} o putem atribui unui compus de tip acetilenic. Ținînd cont de argumentele prezentate mai sus putem conchide că substanța $C_{10}H_{18}O$ este un alcool de tip acetileno-alifatic.

Se consideră un alt exemplu pentru care se cunoaște doar masa moleculară ca fiind egală cu 106. Spectrul IR al acestei substanțe este reprezentat în figura 3.24 *b*. Analizînd acest spectru se observă că în domeniul unde apar benzile de absorbție ce corespund oscilațiilor de valență ale legăturilor duble, la aproximativ 1500 cm^{-1} se găsește o bandă foarte intensă. De asemenea, în spectru există încă două benzi nerezolvate, una la 1 580 și cealaltă la 1 600 cm^{-1}. Aceste trei benzi constituie un argument în favoarea presupunerii că substanța considerată are în structura moleculară un inel benzenic. Un alt argument în favoarea acestei presupuneri îl constituie existența benzilor intense de absorbție din intervalulul spectral 3 000—3 100 cm^{-1}, benzi ce corespund oscilațiilor de valență ale atomilor de hidrogen legați de atomii de carbon printr-o hibridizare de tip sp^2. Absorbția puternică din domeniul 2 800—3 000 cm^{-1} indică faptul că substanța conține și grupări C_{sp^3}—H, iar benzile din domeniul amintit se datoresc oscilațiilor de valență. În spectru apar și benzi de absorbție ce se datoresc oscilațiilor de deformare ale grupării C—H cu maximele la 1 470 și 1 385 cm^{-1}. Pentru a stabili dacă unii hidrogeni de pe inelul benzenic sînt sau nu substituiți trebuie să se studieze intervalul spectral 1 650 ÷ 2 000 cm^{-1}. Spectrul reprezentat în figura 3.24 *b* pentru o grosime mai mare a stratului absorbant arată că inelul benzenic este orto-disubstituit (vezi fig. 3.22) Banda intensă de la 750 cm^{-1} ce corespunde oscilațiilor de deformare neplană ale hidrogenului aromatic este, de asemenea, caracteristică pentru derivații de benzen orto-disubstituiți.

Analizînd spectrul mai departe se constată că lipsesc benzile de absorbție ce ar corespunde grupării atomice de tipul OH, NH sau SH. De asemenea, posibilitatea ca substanța să conțină grupări de tip halogen, eteri, tioeteri și amino este exclusă pentru că are o masă moleculară mică, mai ales că în structura sa este prezent și un inel benzenic. În aceste condiții putem avansa ipoteza că substanța cercetată poate fi o hidrocarbură aromatică și întrucît masa moleculară este egală cu 106 formula brută poate fi C_8H_{10}. Această formulă poate fi a xilenilor sau a etilbenzenului. Luînd în considerare că pe baza benzilor din domeniul 1 650 ÷ 2 000 cm^{-1} am stabilit că este un benzen orto-disubstituit, singura structură care corespunde substanței noastre este cea a orto-xilenului.

3.1.9. DETERMINAREA UNOR PARAMETRI MOLECULARI FOLOSIND SPECTRELE DE DIFUZIE RAMAN

Radiaţiile electromagnetice emise prin difuzie Raman se datoresc oscilaţiilor forţate ale momentului electric de dipol indus a moleculelor substanţelor studiate, ca rezultat al interacţiunii cîmpului electric al radiaţiei electromagnetice incidente cu acestea.

Dacă exprimăm vectorul cîmp electric al radiaţiei electromagnetice optice incidente sub forma soluţiei ecuaţiei undelor electromagnetice de forma

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \, e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}\boldsymbol{r} + \varphi_0)}, \tag{3.64}$$

atunci în urma interacţiunii cu moleculele substanţei de cercetat, momentul dipolar indus va fi proporţional cu vectorul cîmp electric şi va fi definit prin relaţia:

$$\mu_{\text{indus}} = \varepsilon_0 \alpha \boldsymbol{E}, \tag{3.65}$$

unde α este polarizabilitatea moleculei, iar ε_0 — permitivitatea electrică a vidului. Pentru molecule anizotrope, polarizabilitatea este un tensor de ordinul doi şi într-un sistem de coordonate $Oxyz$ solidar legat de moleculă, acest tensor poate fi scris sub forma:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}. \tag{3.66}$$

În aceste condiţii componentele momentului de dipol indus, după direcţiile sistemului cartezian de coordonate, sînt:

$$\begin{aligned} \mu_{x\,\text{indus}} &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_{y\,\text{indus}} &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_{z\,\text{indus}} &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z. \end{aligned} \tag{3.67}$$

Se cunoaşte, de asemenea, că fiecare moleculă are trei direcţii principale reciproc perpendiculare, pentru care matricea tensorului polarizabilităţii este diagonală dacă axele sistemului cartezian de coordonate coincid cu cele trei direcţii de mai sus. Aceste trei axe poartă denumirea în acest caz de axe principale de polarizare, iar matricea tensorului polarizabilităţii se va scrie sub formă diagonală

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix}, \tag{3.68}$$

unde α_x, α_y şi α_z reprezintă polarizabilităţile principale ale moleculei. În funcţie de polarizabilităţile principale ale moleculei componentele momen-

tului de dipol indus, după direcțiile sistemului cartezian de coordonate, sînt:

$$\mu_{x\,\text{indus}} = \varepsilon_0 \alpha_x E_x,$$
$$\mu_{y\,\text{indus}} = \varepsilon_0 \alpha_y E_y, \tag{3.69}$$
$$\mu_{z\,\text{indus}} = \varepsilon_0 \alpha_z E_z.$$

Pentru o moleculă oarecare, în cazul general, $\alpha_x \neq \alpha_y \neq \alpha_z$. În aceste condiții molecula se va polariza diferit pentru diferite direcții ale cîmpului electric a undei electromagnetice incidente și din această cauză pentru orice direcție care nu coincide cu una din axele principale de polarizare, vectorul moment electric al moleculei nu va fi coliniar cu vectorul cîmp electric al undei electromagnetice incidente.

Există și situații cînd pentru unele molecule $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$. În acest caz tensorul polarizabilității este invariant pentru orice rotație a moleculei în jurul axei Oz.

În cazul moleculelor izotrope de simetrie înaltă $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ și momentul electric dipolar va fi coliniar cu cîmpul electric al radiației electromagnetice.

În teoria clasică a efectului Raman cu ajutorul componentelor tensorului polarizabilității unei molecule putem defini partea sferică sau izotropă a polarizabilității, notată cu b și anizotropia moleculei notată cu g. Aceste mărimi sînt invariante și se definesc în felul următor:

$$b = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$
$$g = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)]. \tag{3.70}$$

Înlocuind partea reală din relația (3.64) în (3.65) se obține

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{indus}} = \varepsilon_0 \alpha \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t + \varphi) \tag{3.71}$$

Relația (3.71) arată faptul că momentul indus în moleculă oscilează cu aceeași frecvență ca și vectorul cîmp electric al undei incidente. Oscilațiile vectorului momentului de dipol indus sînt modulate de vibrațiile nucleelor din moleculă care modifică mereu polarizabilitatea moleculei.

Polarizabilitatea moleculei se poate exprima în funcție de coordonatele normale ξ_i (vezi paragraful 3.1.4). Conform teoriei micilor vibrații, expresia polarizabilității poate fi dezvoltată în serie Taylor în raport cu aceste coordonate normale

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \xi_i}\right)_0 \xi_i + \frac{1}{2!} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right)_0 \xi_i \xi_j + \ldots \tag{3.72}$$

unde α_0 este polarizabilitatea moleculei în starea de echilibru a configurației nucleelor.

Coordonatele normale de vibrație se modifică după o lege de forma

$$\xi_i = \xi_{i0} \cos(2\pi\nu_i + \varphi_i). \tag{3.73}$$

Din relațiile (3.73), (3.72) și (3.71) obținem:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{indus}} = \varepsilon_0[\alpha_0 \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t + \varphi)] + (1/2) \sum_i (\partial\alpha/\partial\xi_i)_0 \boldsymbol{E}_0 \xi_{i0} \cdot$$

$$\cdot \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_i)t + (\varphi - \varphi_i)] + (1/2) \sum_i (\partial\alpha/\partial\xi_i)_0 \boldsymbol{E}_0 \xi_{i0} \cdot$$

$$\cdot \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_i)t + (\varphi + \varphi_i)] +$$

$$+ (1/8) \sum_{i,j} (\partial^2\alpha/\partial\xi_i\partial\xi_j)_0 \boldsymbol{E}_0 \xi_{i0}\xi_{j0} \cdot \cos\{2\pi[\nu_0 + (\nu_i + \nu_j)]t +$$

$$+[\varphi + (\varphi_i + \varphi_j)]\} + (1/8) \sum_{i,j} (\partial^2\alpha/\partial\xi_i\partial\xi_j)_0 \boldsymbol{E}_0 \xi_{i0}\xi_{j0} \cos\{2\pi[\nu_0 - (\nu_i + \nu_j)]t +$$

$$+ [\varphi - (\varphi_i + \varphi_j)]\} + (1/8) \sum_{i,j} (\partial^2\alpha/\partial\xi_i\partial\xi_j)_0 \boldsymbol{E}_0 \xi_{i0}\xi_{j0} \cos\{2\pi[\nu_0 +$$

$$+ (\nu_i - \nu_j)]t + [\varphi + (\varphi_i - \varphi_j)]\} + \ldots\}. \qquad (3.74)$$

În teoria clasică a efectului Raman primul termen din expresia (3.74) corespunde radiației difuzate care are aceeași frecvență cu radiația electromagnetică incidentă. Această difuzie se numește difuzie sau împrăștiere Rayleigh coerentă. Radiația ce corespunde difuziei Rayleigh este în fază cu radiația incidentă pe probă. Termenul al doilea corespunde radiației difuzate de frecvență $\nu_0 - \nu_i$ ($i = 1,2,\ldots, 3N-6$) și ne dă frecvențele liniilor Raman de tip Stokes. Termenul al treilea corespunde radiației difuzate de frecvență $\nu_0 + \nu_i$ și ne dă frecvențele liniilor Raman de tip anti-Stokes. Ceilalți termeni din relația (3.74) ne dau informații despre radiațiile difuzate de frecvențe $\nu_0 + (\nu_i + \nu_j)$, $\nu_0 - (\nu_i + \nu_j)$, $\nu_0 + (\nu_i - \nu_j)$. Acestea sînt frecvențele unor armonici superioare pentru $i = j$ și frecvențe de combinație, dacă $i \neq j$, ale oscilațiilor normale ale moleculei.

Radiațiile difuzate prin efect Raman de diferite molecule au faze diferite, independente între ele și din acest motiv radiația împrăștiată rezultantă este incoerentă. Prin urmare fluxul energetic al radiației Raman trebuie să fie direct proporțional cu numărul moleculelor (particulelor) difuzate din probă.

Folosind teoria cuantică a efectului Raman obținem pentru fluxul energetic total mediu care provine de la proba de cercetat expresia

$$\Phi_{jk} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{128\pi^5}{9c^4} \cdot \frac{n}{n_0} (\nu_0 + \nu_{kj})^4 I_0 N_0 \frac{\langle j|45b^2 + 13g^2|k\rangle}{45}, \qquad (3.75)$$

în care n este indicele de refracție; b și g sînt invarianții definiți de relațiile (3.70) pentru termenul de împrăștiere. Acești invarianți sînt calculați pentru stările energetice k și j; N_0 este numărul de molecule din unitatea de volum care se pot orienta liber în spațiu. Relația (3.75) este folosită în analiza efectului Raman de vibrație.

Gradul de depolarizare

O mărime importantă care se folosește în caracterizarea liniilor Raman este gradul de depolarizare. Această mărime depinde de starea de polarizare a radiației electromagnetice incidente. În figura 3.25 sînt reprezentate stările

de polarizare ale radiației incidente. În aceste condiții gradul de depolarizare ρ se definește în felul următor

$$\rho = \Phi_{\perp}/\Phi_{\parallel}. \tag{3.76}$$

Ținînd cont de orientarea axelor de coordonate din figura 3.25, putem găsi mărimile fluxurilor energetice din relația (3.76). Gradul de depolarizare

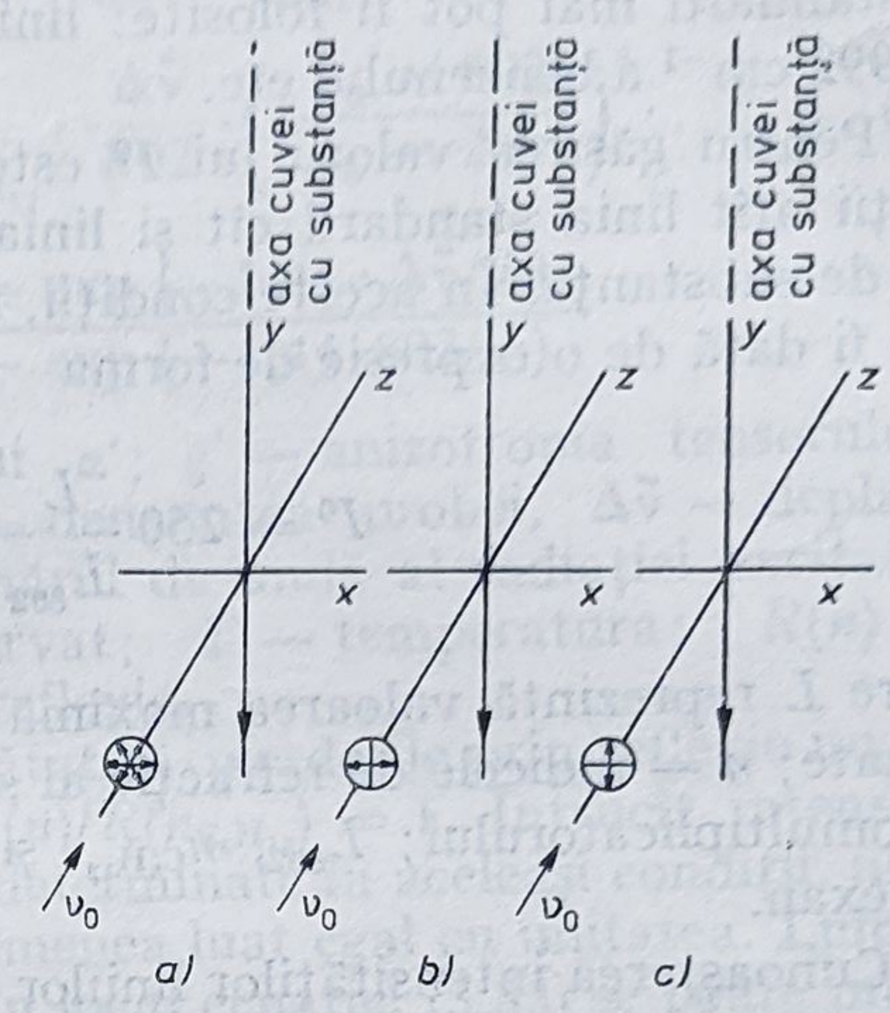


Fig. 3.25. — Stările de polarizare a radiației excitatoare: radiație nepolarizată (naturală) (*a*); radiație polarizată $\perp$ pe axa vasului în care se găsește substanța de cercetat (*b*); radiație polarizată $\parallel$ la axa vasului în care se găsește substanța de cercetat (*c*).

în condițiile în care radiația excitatoare este liniar polarizată va fi dat de expresia

$$\rho_l = 3g^2/(45b^2 + 4g^2). \tag{3.77}$$

Dacă radiația excitatoare este naturală (nepolarizată), componentele vectorului cîmp electric $|E_x| = |E_y| \neq 0$ și $E_z = 0$. Între E_x și E_y nu există raporte de fază constantă, iar gradul de depolarizare în acest caz va fi egal cu

$$\rho_n = 6g^2/(45b^2 + 7g^2). \tag{3.78}$$

Se poate observa că între ρ_l și ρ_n există relația

$$\rho_n = 2\rho_l(1 + \rho_l). \tag{3.79}$$

Putem stabili, de asemenea, că limitele valorilor pe care le iau ρ_l și ρ_n sînt următoarele:

$$0 \leqslant \rho_l \leqslant 3/4 \quad \text{și} \quad 0 \leqslant \rho_n \leqslant 6/7. \tag{3.80}$$

Sînt considerate linii Raman depolarizate acele linii pentru care $\rho_l = 3/4$ și respectiv $\rho_n = 6/7$. Cele pentru care $0 < \rho_l < 3/4$, respectiv $0 < \rho_n < 6/7$ se numesc linii parțial polarizate. Liniile Raman pentru care $\rho_l = 0$ și $\rho_n = 0$ se numesc linii complet polarizate.

Determinarea intensității liniilor spectrale Raman

Spre deosebire de mărimile cu ajutorul cărora sînt caracterizate benzile de absorbție IR, liniile spectrale Raman pot fi descrise cu ajutorul următoarelor mărimi: (1) intensitatea în maxim a liniei, notată cu I^0; (2) intensitatea integrală a liniei, notată cu I_∞; (3) intensitatea standard a liniei, notată cu S; (4) intensitatea absolută a liniei.

Intensitatea în maxim a liniilor Raman măsurată experimental este o mărime relativă exprimată prin intermediul intensității în maxim a unei alte linii luată drept standard. În spectroscopia Raman drept linie standard se alege linia 802 cm^{-1} a ciclohexanului, care este o linie polarizată, îngustă și izolată avînd o distribuție a intensității apropiată de cea gaussiană. Drept linii standard mai pot fi folosite: linia 459 cm^{-1} a tetraclorurii de carbon; linia 992 cm^{-1} a benzenului etc.

Pentru găsirea valorii lui I^0 este necesar să se înregistreze în aceleași condiții atît linia standard cît și linia Raman de cercetat, pentru cantități egale de substanță. În aceste condiții, intensitatea în maxim a liniei spectrale poate fi dată de o expresie de forma

$$I^0 = 250 \frac{L}{L_{802}} \cdot \frac{n^2}{n^2_{C_6H_{12}}} \cdot \frac{\Sigma}{\Sigma_{802}}, \qquad (3.81)$$

în care L reprezintă valoarea maximă a ordonatei conturului liniei spectrale analizate; n — indicele de refracție al substanței; Σ — sensibilitatea spectrală a fotomultiplicatorului; L_{802}, $n_{C_6H_{12}}$ și Σ_{802} sînt mărimile analoge pentru ciclohexan.

Cunoașterea intensităților liniilor Raman în maxim (I^0) este utilă atunci cînd studiem efectul Raman stimulat, știut fiind că efectul amintit este direct proporțional cu intensitatea liniilor în maxim.

O mărime mult mai convenabil de folosit este intensitatea integrală (I_∞). Această mărime depinde într-o măsură mai mică de distribuția energiei în linia excitatoare, de dispersia liniară și unghiulară a aparatului, de fenomenul de difracție etc. Este știut că parametrii enumerați modifică forma conturului liniei spectrale dar nu și valoarea intensității integrale care este direct proporțională cu aria delimitată de acest contur. Problema care se pune este doar aceea de a alege corect limitele de integrare atunci cînd aflăm suprafața benzii considerate. Și în acest caz, intensitatea integrală a liniilor Raman este o mărime relativă, determinată în raport cu intensitatea integrală a liniei standard. Dacă se ia drept linie standard linia 802 cm^{-1} a ciclohexanului a cărei intensitate integrală se consideră a fi egală cu 500 unități, pentru intensitatea integrală a unei linii se poate folosi formula

$$I_\infty = 500 \cdot \frac{A}{A_{802}} \cdot \frac{n^2}{n^2_{C_6H_{12}}} \cdot \frac{\Sigma}{\Sigma_{802}}, \qquad (3.82)$$

în care A reprezintă aria delimitată de conturul liniei date; A_{802} — aria delimitată de conturul liniei standard 802 cm^{-1} a ciclohexanului, măsurate experimental în aceleași condiții.

Intensitatea standard S a liniilor Raman este legată direct de derivata tensorului polarizabilității moleculei în raport cu coordonatele normale. Intensitatea standard este, de asemenea, o mărime relativă și depinde în mod special de următorii parametri: absorbția radiației de o anumită frecvență de către probă; indicele de refracție al probei pentru radiația ce corespunde frecvenței de bază a liniei studiate, sensibilitatea spectrală a detectorului.

Berstein și Allen au fost primii care au stabilit pentru intensitatea standard următoarea expresie

$$S = \frac{(45b'^2 + 7g'^2)_{\Delta\tilde{\nu}}}{(45b'^2 + 7g'^2)_{802}} = \frac{A}{A_{802}} \cdot \frac{n^2}{n^2_{C_6H_{12}}} \cdot \frac{\Sigma}{\Sigma_{802}} \cdot$$

$$\cdot \frac{R(n)}{R(n_{C_6H_{12}})} \cdot \frac{M}{d}\left(\frac{d}{M}\right)_{C_6H_{12}} \cdot \frac{\Delta\tilde{\nu}}{802} \cdot \left(\frac{\tilde{\nu}_0 - 802}{\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}}\right)^4 \cdot \quad (3.83)$$

$$\cdot \left(\frac{1 + \rho_{C_6H_{12}}}{1 + \rho}\right)_{obs} \cdot \frac{1 - \exp(-1{,}44 \cdot \Delta\tilde{\nu}/T)}{1 - \exp(-1{,}44 \cdot 802/T)},$$

în care b' reprezintă urma tensorului α'; g' — anizotropia tensorului α'; M — masa moleculară a probei; d — densitatea probei, $\Delta\tilde{\nu}$ — deplasarea Raman a liniei considerate; $\tilde{\nu}_0$ — numărul de undă al radiației excitatoare; ρ_{obs} — gradul de depolarizare observat; T — temperatura; $R(n)$ — un factor care depinde de pierderile prin reflexie.

Măsurătorile experimentale au arătat că pierderile prin reflexie nu depășesc 1%. În aceste condiții raportul $R(n)/R(n_{C_6H_{12}}) = 1$. Întrucît intensitatea liniei de studiu și a celei standard sînt determinate în aceleași condiții, ultimul raport din ecuația (3.83) poate fi de asemenea luat egal cu unitatea. Luîndu-se în considerare și dispersia aparatului, în locul ecuației (3.83) se poate propune relația

$$S = \frac{(45b'^2 + 7g'^2)_{\Delta\tilde{\nu}}}{(45b'^2 + 7g'^2)_{802}} = \frac{A}{A_{802}} \cdot \frac{n^2}{n^2_{C_6H_{12}}} \cdot \frac{\Sigma}{\Sigma_{802}} \cdot$$

$$\cdot \frac{M}{d}\left(\frac{d}{M}\right)_{C_6H_{12}} \cdot \frac{\Delta\tilde{\nu}}{802} \cdot \frac{f(\rho)}{f(\rho_{802})} \cdot \frac{D}{D_{802}}, \quad (3.84)$$

în care $f(\rho)$ este un factor care ia în considerare efectul de polarizare a întregi instalații; D — dispersia liniară a analizorului spectral; mărimile b' și g sînt definite în funcție de componentele derivatelor de ordin întîi ale componentelor polarizabilității în raport cu coordonatele normale

$$\alpha' = (\partial\alpha/\partial\xi_i)_0. \quad (3.85)$$

Invarianții b' și g' ai tensorului α' sînt definiți de următoarele relații:

$$b' = \frac{1}{3}(\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}),$$

$$g' = \frac{1}{2}[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx}) + 6(\alpha'_{xy} + \alpha'_{yz} + \alpha'_{zx})^2]. \quad (3.86)$$

Intensitatea absolută a unei linii spectrale Raman se definește ca fiind egală cu suma

$$45b'^2 + 7g'^2. \quad (3.87)$$

În practică se determină intensitatea standard (S) a liniei spectrale. Este necesară, de asemenea, cunoașterea intensității absolute a liniei standard. În literatura de specialitate sînt date următoarele valori pentru intensitatea

absolută a două linii standard:

$$(45b'^2 + 7g'^2)_{802} = 21{,}88 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^4/\text{g},$$
$$(45b'^2 + 7g'^2)_{459} = 34 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^4/\text{g}. \tag{3.88}$$

Folosind relațiile (3.84) și (3.78) putem calcula urma și respectiv anizotropia tensorului polarizabilității, pentru cazul cînd radiația excitatoare este nepolarizată. În aceste condiții se obține:

$$b'^2 = (1/45)S(1 - (7/6)\rho)(45b'^2 + 7g'^2)_{802},$$
$$g'^2 = (1/6)S\rho(45b'^2 + 7g'^2)_{802}. \tag{3.89}$$

3.1.9.1. DETERMINAREA UNOR PARAMETRI STRUCTURALI DIN SPECTRELE RAMAN DE ROTAȚIE

Cu ajutorul spectrelor de difuzie Raman putem determina distanțele internucleare de echilibru ale unor molecule nepolare. Spectroscopia de microunde se aplică cu succes pentru studierea spectrelor de rotație ale moleculelor polare. Folosind spectrele de difuzie combinată au fost studiate structurile de rotație ale unor molecule cum ar fi: H_2, HD, D_2, O_2, N_2, CO_2, N_2O, C_2H_2 etc.

Constantele de rotație B_0 și D_0 ce corespund stării de oscilație de bază pot fi determinate folosind o metodă grafică. Avînd spectrele Raman de rotație pură putem să identificăm numerele cuantice de rotație ce corespund diferitelor linii și să stabilim între numerele de undă relația

$$\Delta\tilde{\nu}_{j+2,j} = \frac{(E_{\text{rot}_{j+2}} - E_{\text{rot}_j})}{h} =$$
$$= (4B_0 - 6D_0)(j + 3/2) - 8D_0(j + 3/2)^2 + \ldots \tag{3.90}$$

Luînd în abscisă mărimea $(j + 3/2)^2$ iar în ordonată mărimea $\Delta\nu_{j+2,j}/(j + 3/2)$ se obține o curbă a cărei ordonată la origine este egală cu $4B_0 - 6D_0$. Tangenta unghiului ce dă înclinarea curbei este egală cu $8D_0$. În acest fel se determină constantele de rotație B_0 și D_0. Avînd aceste constante putem

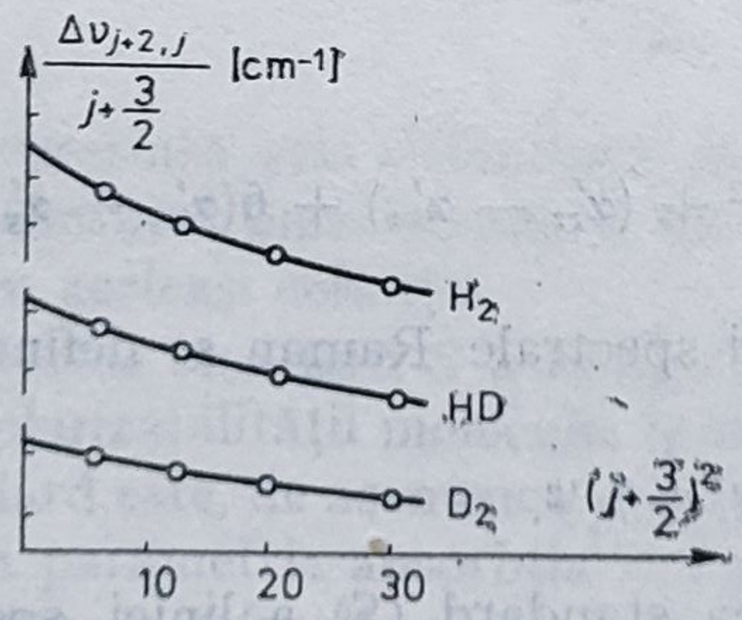


Fig. 3.26. — Determinarea constantelor de rotație pe baza prelucrării spectrelor Raman.

calcula distanțele internucleare de echilibru. În calitate, de exemplu, în figura 3.26 sînt date dependențele ce se obțin în cazul prelucrării spectrelor de rotație Raman a moleculelor H_2, HD și D_2.

3.1.9.2. DETERMINAREA FUNCȚIILOR TERMODINAMICE PE BAZA SPECTRELOR RAMAN

În conformitate cu legile termodinamicii și fizicii statistice energia totală E a unui mol de gaz ideal (energia de translație și cea internă) poate fi scrisă sub forma

$$E = E_0 + RT^2 \cdot \mathrm{d}(\ln Z)/\mathrm{d}T, \tag{3.91}$$

unde E_0 este energia de zero; R — constanta universală a gazelor; T — temperatura absolută; Z — suma stărilor posibile. De asemenea, entalpia gazului poate fi exprimată în felul următor

$$H = E_0 + RT + RT^2 \cdot \mathrm{d}(\ln Z)/\mathrm{d}T, \tag{3.92}$$

iar capacitatea calorică molară la o presiune constantă

$$C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = R + R\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[T^2\frac{\mathrm{d}(\ln Z)}{\mathrm{d}T}\right]. \tag{3.93}$$

Entalpia S și energia liberă $F = E - TS$ pot fi scrise sub forma:

$$S = R(1 - \ln N_L) + RT \cdot \mathrm{d}(\ln Z)/\mathrm{d}T + R\ln Z, \tag{3.94}$$

$$F = E_0 + RT\ln N_L - RT\ln Z - RT. \tag{3.95}$$

De asemenea, potențialul termodinamic $G = H - TS$, capătă forma

$$G = E_0 + RT\ln N_L - RT\ln Z. \tag{3.96}$$

În relațiile (3.94) — (3.96) N_L reprezintă numărul lui Loschmidt.

În cazul gazului ideal energia corespunzătoare mișcării de translație este independentă de energia internă a moleculelor gazului. Atunci, energia totală dată de relația (3.91) poate fi scrisă sub forma

$$E = E_{\text{tran}} + E_{\text{int}}. \tag{3.97}$$

Întrucît energia totală are o dependență logaritmică de mărimea Z, care reprezintă suma statistică a stărilor, atunci Z poate fi reprezentat sub forma unui produs de doi factori independenți între ei, adică

$$Z = Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{int}}. \tag{3.98}$$

Expresia sumei statistice Z are expresia generală de forma

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \, \mathrm{e}^{-E_i/kT}, \tag{3.99}$$

unde E_i este energia moleculei în starea i, g_i — gradul de degenerescență sau ponderea statistică a nivelului, k — constanta lui Boltzman. Expresia concretă pentru $(E_i)_{\text{tran}}$ se obține din rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru molecula considerată. Dacă se ține cont și de faptul că nivelele de energie sînt foarte apropiate între ele, atunci suma (3.99) pentru mișcarea de translație poate fi înlocuită printr-o integrală, iar suma statistică Z_{trans} capătă forma

$$Z_{\text{trans}} = (V/h^3)(2\pi mkT)^{3/2}, \tag{3.100}$$

unde m este masa moleculei, h — constanta lui Planck, V — volumul în care se mișcă molecula.

Analizînd funcțiile (3.91) — (3.96) se poate face următoarea observație. Dacă în aceste relații se înlocuiește suma statistică (3.100), atunci obținem

partea funcțiilor termodinamice care corespunde gradelor de libertate de translație.

Neluînd în considerare interacțiunile dintre mișcările electronice de vibrație și de rotație, în primă aproximație, suma statistică corespunzătoare mișcării interne din moleculă se poate scrie sub forma

$$Z_{\text{in}} = Z_{\text{el}} \cdot Z_{\text{vibr}} \cdot Z_{\text{rot}}, \tag{3.101}$$

unde Z_{el}, Z_{vibr} și Z_{rot} sînt sumele statistice corespunzătoare mișcărilor electronice, de vibrație și de rotație. În condiții normale de temperatură și presiune pentru moleculele poliatomice, factorul din legea de distribuție a lui Boltzman corespunzător stărilor electronice excitate este neglijabil în comparație cu același factor pentru stările electronice de bază. În aceste condiții se poate neglija contribuția sumei statistice Z_{el} la suma Z_{int}.

Dacă se neglijează armonicitatea oscilațiilor, energia corespunzătoare mișcării de vibrație este dată de relația (3.24) și suma statistică pentru mișcarea de vibrație, folosind (3.99), se poate scrie astfel

$$Z_{\text{vibr}} = \prod_i e^{-h\nu_i/kT} (1 - e^{h\nu_i/kT})^{-g_i}. \tag{3.102}$$

Analizînd relația (3.102) se observă că putem determina suma statistică Z_{vibr} dacă din spectrele Raman și IR aflăm toate valorile frecvențelor oscilațiilor normale pentru molecula cercetată. Este necesar să se cunoască, de asemenea, și gradul de degenerescență g_i pentru fiecare nivel de vibrație.

Pentru calcularea sumei statistice de rotație este necesar să luăm în considerare atît energia mișcării de rotație dată de expresia (3.14) cît și relația generală (3.99). Făcînd înlocuirile necesare pentru molecule liniare de tipul rotatorului rigid găsim

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1)\, e^{-Bj(j+1)hc/kT}, \tag{3.103}$$

unde σ reprezintă ordinul simetriei pentru fiecare grup de simetrie în parte.

Avînd sumele statistice (3.102) și (3.103) determinate pe baza spectrelor Raman și IR putem calcula funcțiile termodinamice (3.91) — (3.96) pentru moleculele studiate.

Metodele spectrale de analiză cantitativă bazate pe fenomenul de difuzie Raman au fost aplicate cu succes la identificarea și dozarea hidrocarburilor individuale din distilatele $50 \div 100°C$ ale petrolurilor brute provenind din diferite zone petroliere ale țării. În tabelul 3.10 sînt date pentru patru benzine reprezentative conținutul în procente ale diferitelor clase de hidrocarburi.

Tabelul 3.10

Conținutul în hidrocarburi a unor benzine provenind din diferite zone petrolifere ale țării

Nr. crt.	Clasa de hidrocarburi	Zemeș		Geamăna		Boldești		Moreni-Dacieni	
		% Benzină	% Țiței	% Benzină	% Țiței	% Benzină	% Țiței	% Benzină	% Țiței
1.	Parafine normale	21,30	3,48	27,52	7,48	29,32	4,26	2,42	0,32
2.	Izoparafine	25,08	4,12	25,16	6,86	27,13	4,07	26,60	3,48
3.	Ciclopentane	10,82	1,94	6,83	1,89	11,20	1,68	20,29	2,65
4.	Ciclohexane	25,89	4,22	27,17	6,78	25,53	3,34	38,36	5,03
5.	Aromate	12,30	2,00	14,50	4,00	6,70	0,90	6,60	0,90

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Akademya Nauk SSSR, *Institut himiceskoi fiziki*, Vodorodnaia Sviaz, Sbornik Statei, Izd. Nauka, Moskva, 1964.
2. Avram, N., *Introducere în spectroscopia Raman*, Edit. Facla, Timişoara, 1982.
3. Bahşiev, N. G., *Spectroscopia mejmolecularnih vzaimodestvii*, Izd. Nauka, Leningrad, 1972.
4. Bahşiev, N. G., *Vedenie v molecularnuiu spectroscopii*, Izd. Leningradskovo Universiteta, Leningrad, 1974.
5. Banker, E., *Simetria molecul i molecultiarnaia spectroscopia*, Izd. Mir. Moskva, 1981.
6. Blundell, T.L., Johnson, L.N., *Protein Crystallography*, Academic Press, New York, 1976.
7. Brandmiuler, I., Mozer, G., *Vedenie v spectroscopiiu combinationovo raseiania sveta*, Izd. Mir, Moskva, 1964.
8. Brittain, E.F.H., George, W.O., Lells, C.H., *Introduction to Molecular Spectroscopy. Theory and Experiment*, Academic Press, Loudon and New York, 1970.
9. Bădilescu, I.I., Bădilescu, S., *Legătura de hidrogen*, Edit. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1981.
10. Colthrup, N., Daley, L., Wiberly, S., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* Academic Press Inc., New York, 1975.
11. Creangă, C., Mihul, C., Caraiani, V., Lerescu, C., Sanduloviciu, R., Strat, M., Vlahovici, Al., Moşescu, I., Proceedings of the XVI Colloquim Spectroscopicum Internationale, Debrecen, Hungary, 1967.
12. Elîaşevici, M.A., *Spectroscopie atomică şi moleculară* (traducere din limba rusă), Edit. tehnică, Bucureşti, 1966.
13. Freeman, S., *Applications of Laser Raman Spectroscopy*, New York, John Wiley, 1974.
14. Iancu, Iova, *Elemente de optică aplicată*, Edit. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1977.
15. * * * *Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 1—5, Ed.: Clark, R.J.H., Hester, R.E., London, Heyden, 1975—1978.
16. Kössler, Ivo, *Methoden der infrarot-spectroskopie in der Chemischen Analyse*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest, Leipzig, 1961.
17. Long, D.A., *Raman Spectroscopy*, New York, McGraw-Hill, 1977.
18. Nakanishi, K., *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Company Limited, Tokio, 1962.
19. Ramsay, D.A., J. Amer. Soc., **74**, 72 (1952).
20. Sterin, H.E., Aleksanian, V.T., Zhizhin, G.N., *Katalog spectrov kombinationovo raseiania uglevodorodov*, Moskva, Izd. Nauka, 1976.
21. Weber, A. (Ed.), *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Topics in Current Physics* (vol. 11), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.

3.2. SPECTROSCOPIA DE ABSORBŢIE ŞI EMISIE ÎN DOMENIILE VIZIBIL ŞI ULTRAVIOLET

3.2.1. BENZILE ELECTRONICE DE ABSORBŢIE ŞI EMISIE ALE MOLECULELOR COMPLEXE

În literatura de specialitate există în momentul de faţă un bogat material experimental privind benzile continue de absorbţie şi de emisie ale moleculelor organice complexe, în primul rînd ale celor aflate în stare condensată.

Instalaţiile spectrofotometrice permit obţinerea poziţiei benzilor continui în spectru, precum şi distribuţia intensităţilor în aceste benzi. Întrucît aceste benzi sînt foarte largi şi asemănătoare pentru diferite clase de substanţe, studierea numai a formei şi a distribuţiei intensităţilor nu este suficientă pentru stabilirea structurii moleculelor sau a determinării interacţiunilor ce au loc în starea condensată, în particular în soluţii. De aceea sînt necesare şi

studii legate de stabilirea caracteristicilor specifice fenomenului de fotoluminiscență.

În prima etapă se discută problema naturii benzilor continui de absorbție ale moleculelor complexe cît și legătura dintre benzile de absorbție și cele de emisie.

În capitolul 3.1 s-a arătat că fiecărei stări electronice moleculare îi putem asocia cîte un sistem de stări energetice de vibrație în care pot să se găsească moleculele de cercetat. În cazul moleculelor poliatomice complexe fiecărui nivel electronic îi corespund un număr foarte mare de nivele energetice de vibrație iar fiecărui nivel de vibrație cîte un sistem de nivele de rotație, care în cazul unor rezerve nu prea mici de energie de vibrație formează o succesiune continuă. O asemenea succesiune se obține atît pentru starea electronică fundamentală, cît și pentru stările electronice excitate. Pentru starea electronică fundamentală, și prima excitată, distribuția nivelelor considerate este reprezentată schematic în figura 3.27. Numărul maxim de molecule în starea electronică fundamentală se vor găsi pe un nivel de vibrație a cărei energie este E''_{vibr}, iar în starea electronică superioară numărul maxim de molecule se vor afla în starea de vibrație E'_{vibr}.

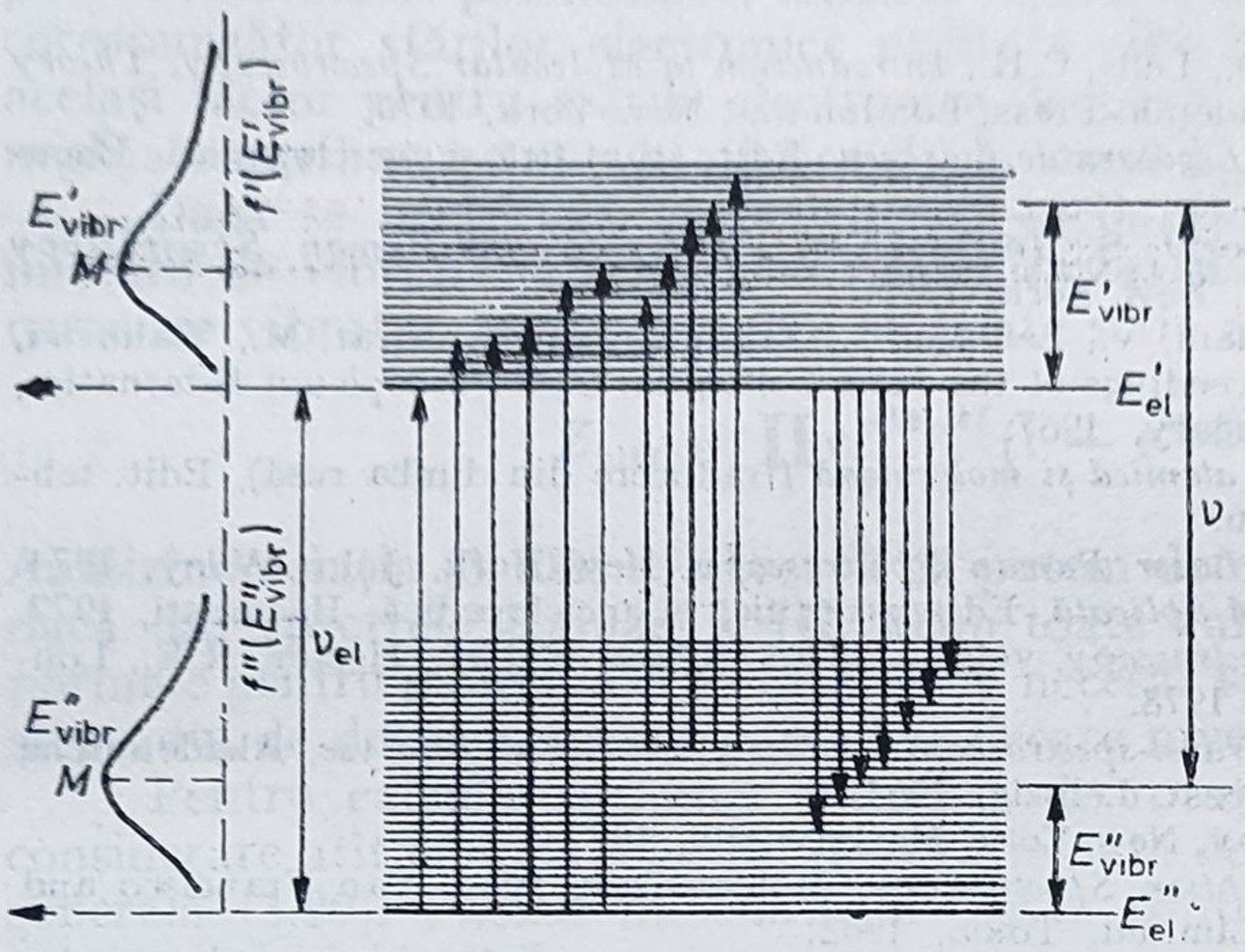


Fig. 3.27. — Schema de principiu privind apariția benzilor de absorbție și emisie la molecule complexe.

Distribuția nivelelor de vibrație după energii o putem caracteriza prin numărul nivelelor $g(E_{vibr})$, raportat la unitatea de interval energetic.

Urmînd acest raționament, pentru intervalele de energie dE''_{vibr} și dE'_{vibr} numărul nivelelor de energie este egală cu:

$$dg'' = g''(E''_{vibr}) \cdot dE''_{vibr},$$
$$dg' = g'(E'_{vibr}) \cdot dE'_{vibr}. \qquad (3.104)$$

Se observă că dg'' și dg' exprimă în fond gradele de degenerescență ale nivelelor de vibrație în intervalele de energie considerate.

Tranzițiile electronice moleculare de pe nivelul electronic fundamental pe cel excitat sînt însoțite de apariția unei benzi largi de absorbție, asemănătoare pentru un număr imens de molecule aflate atît în stare gazoasă, cît mai ales în stare condensată. Pentru un număr apreciabil de molecule, în afară de benzile largi de absorbție se observă și benzi de emisie, de regulă o singură bandă care corespunde tranziției de pe primul nivel electronic excitat pe cel fundamental. Dacă asupra unei substanțe de acest tip se trimite o radiație optică excitatoare, atunci energia de radiație se manifestă sub forma unor benzi de fluorescență. Legătura dintre banda de absorbție de la lungimi de undă mari și banda de emisie corespunzătoare este determinată de proprietă-

ţile moleculei respective considerată ca un sistem care se supune unor anumite legi statistice.

Banda de absorbţie de la lungimi de undă mari corespunde tranziţiilor de pe nivelele de vibraţie ale stării electronice fundamentale (inferioare), pe diverse nivele de vibraţie ale stării electronice superioare. La temperaturi joase, cînd practic toate moleculele se găsesc în starea de vibraţie dată de numărul cuantic $v = 0$, banda de absorbţie are o limită spre lungimi de undă mari, pentru o frecvenţă ν_{el}, corespunzătoare variaţiei $\Delta E_{el} = E'_{el} - E''_{el}$, a energiei electronice. Odată cu creşterea temperaturii tot mai multe molecule pot trece în stări de vibraţie de energie mai mare. În felul acesta absorbţia se produce de pe nivelele de vibraţie de energie mai înaltă ale stării electronice inferioare şi acest lucru determină o deplasare a benzii de absorbţie spre numere de undă mai mici (fig. 3.28). Aşa cum s-a arătat mai sus, porţiunea de curbă continuă situată la stînga valorii $\nu = \nu_{el} (\nu < \nu_{el})$ ia naştere pe seama absorbţiei de pe nivelele de vibraţie excitate. Porţiunea cea mai importantă a benzilor de absorbţie, aşa cum se vede în figura 3.28, corespunde frecvenţelor $\nu > \nu_{el}$. Se observă, de asemenea, că odată cu creşterea frecvenţei, valoarea absorbţiei creşte, atinge un maxim, iar apoi scade. În primă aproximaţie, la temperaturi joase banda de absorbţie începe de la frecvenţa $\nu = \nu_{el}$.

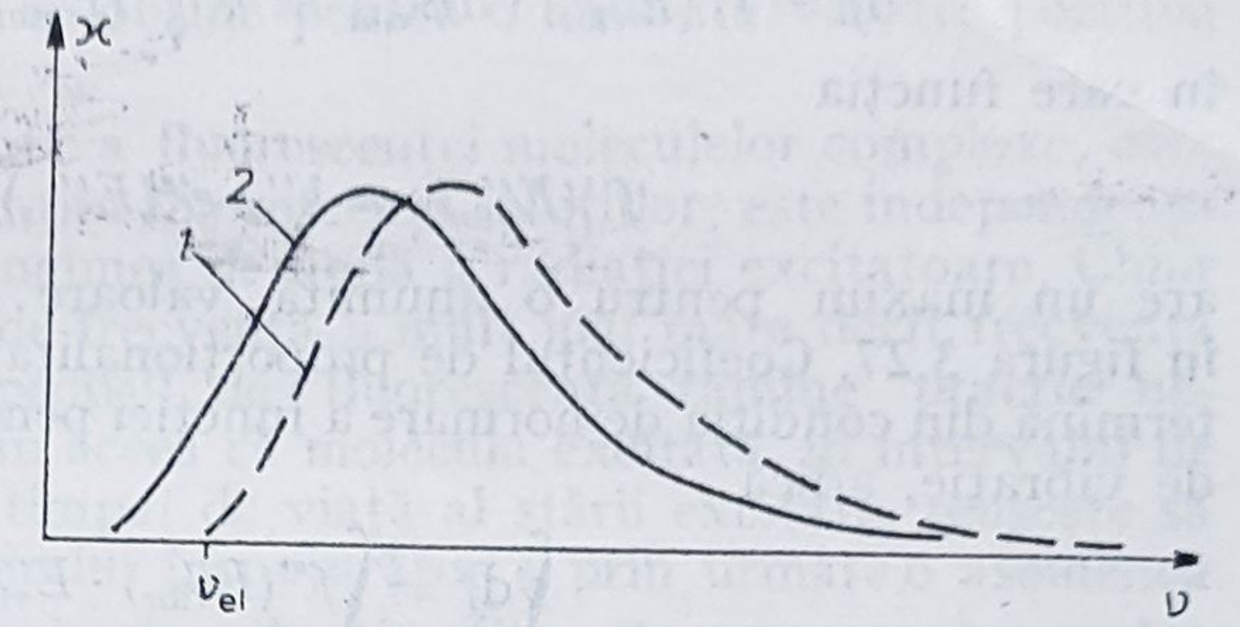


Fig. 3.28. — Forma benzilor de absorbţie în cazul moleculelor complexe: *1* — la temperaturi joase; *2* — la temperatura mediului ambiant.

Pentru explicarea formei conturului benzii de absorbţie trebuie să se ţină în primul rînd cont de faptul că, în cazul unor configuraţii de echilibru a nucleelor pentru stările electronice fundamentală şi excitată nu prea diferite, în conformitate cu principiul Frank-Condon, cele mai probabile tranziţii vor fi acelea pentru care rezerva de energie de vibraţie nu se modifică prea mult. În acest sens, pentru o stare de vibraţie E''_{vibr}, probabilitatea de absorbţie $B(E''_{vibr}, E'_{vibr})$ a diverselor tranziţii descreşte odată cu creşterea diferenţei $|E'_{vibr} - E''_{vibr}|$, iar numărul unor asemenea tranziţii va fi proporţional cu ponderea statistică (gradul de degenerescenţă) a nivelului de vibraţie din starea electronică excitată $g'(E'_{vibr})$.

Drept rezultat, produsul $B(E''_{vibr}, E'_{vibr}) g'(E'_{vibr})$ are un maxim pentru o anumită valoare pozitivă a diferenţei $E'_{vibr} - E''_{vibr}$, adică pentru frecvenţe $\nu > \nu_{el}$. În figura 3.27 tranziţiile pentru care se obţine acest maxim sînt arătate intuitiv prin săgeţi groase.

Dependenţa de frecvenţă a probabilităţii de tranziţie de pe un nivel inferior E''_{vibr} pe nivele superioare E'_{vibr}, în cazul raportării acestei probabilităţi la unitatea de interval energetic al stărilor de vibraţie superioare este de forma

$$B_E = (E''_{vibr}, \nu) = B(E''_{vibr}, E'_{vibr}) \cdot g'(E'_{vibr}). \qquad (3.105)$$

În acest caz

$$h\nu = h\nu_{el} + E'_{vibr} - E''_{vibr}. \qquad (3.106)$$

Relația (3.105) determină forma benzii de observație, care ia naștere cu ocazia absorbției de pe nivelul de vibrație cu energia E''_{vibr}.

Probabilitatea totală de absorbție a fotonilor de energie $h\nu$ și dependența probabilității de frecvența ν se poate afla dacă se cunoaște B_E dat de relația (3.105) și funcția de distribuție $f''(E''_{vibr})$ a moleculelor pe diferite nivele de vibrație ale stării electronice fundamentale.

În cazul unei distribuții Boltzman a moleculelor pe diferite nivele de energie, fracțiunea numărului de molecule care revine intervalului dE''_{vibr} este dată de relația

$$df = f''(E''_{vibr}) \cdot dE''_{vibr} = k'' g''(E''_{vibr}) \cdot e^{-E''_{vibr}/kT} \cdot dE''_{vibr}, \qquad (3.107)$$

în care funcția

$$f''(E''_{vibr}) = k'' \cdot g''(E''_{vibr}) \cdot e^{-E''_{vibr}/kT} \qquad (3.108)$$

are un maxim pentru o anumită valoare $E''_{vibr} = (E''_{vibr})_M$ arătată grafic în figura 3.27. Coeficientul de proporționalitate k'' din ecuația (3.108) se determină din condiția de normare a funcției pentru un anumit interval energetic de vibrație, adică

$$\int df = \int f''(E''_{vibr}) \cdot E''_{vibr} = 1. \qquad (3.109)$$

Probabilitatea de absorbție totală se obține prin însumarea tuturor probabilităților pentru fiecare interval energetic, adică

$$B(\nu) = \overline{B_E(E''_{vibr}, \nu)} = \int_0^\infty f''(E''_{vibr}) \cdot B_E(E''_{vibr}, \nu) dE''_{vibr}. \qquad (3.110)$$

În cazul în care moleculele unei substanțe sînt excitate cu o radiație optică, în urma absorbției unei cuante de energie moleculele trec din stările electronice inferioare într-o stare electronică superioară, respectiv pe diferite stări de vibrație ale acesteia. În acest fel sînt posibile tranziții radiative de pe aceste stări de vibrație excitate pe nivele de vibrație ale stării electronice inferioare, luînd naștere benzile electronice de emisie.

Probabilitatea de tranziție însoțită de emisie de radiație o notăm cu $A(E'_{vibr}, E''_{vibr})$, iar numărul nivelelor de vibrație raportat la unitatea de interval energetic cu $g''(E''_{vibr})$. De altfel, mărimea $g''(E''_{vibr})$ se mai numește și pondere statistică sau grad de degenerescență. În condițiile în care moleculele din starea electronică excitată se află toate pe nivelul de vibrație

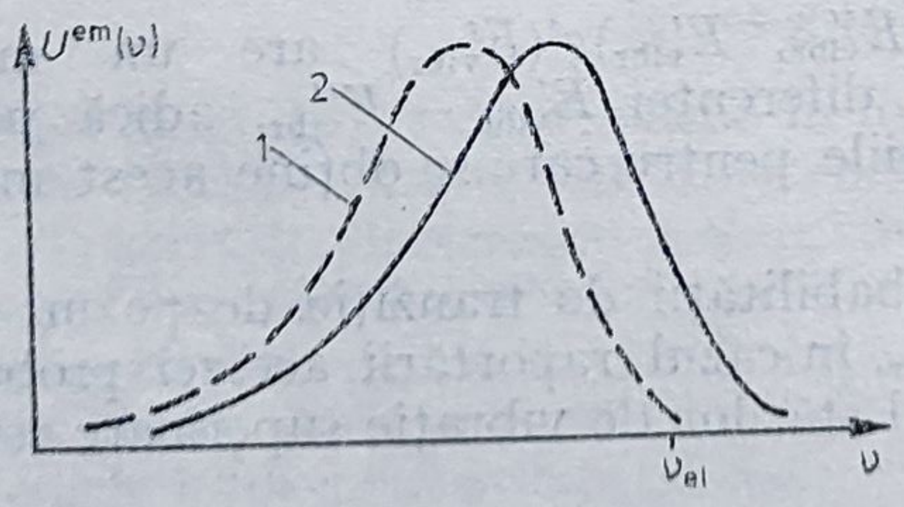


Fig. 3.29. — Forma unei benzi de emisie: *1* — banda de emisie cînd în starea electronică superioară $E'_{vibr}=0$ (temperaturi joase); 2 — banda de emisie cînd $E'_{vibr} \neq 0$ (ex. temperatura camerei).

$E'_{vibr} = 0$, adică într-o stare de vibrație pentru care numărul cuantic de vibrație $v = 0$, limita benzii de emisie dinspre lungimile de undă scurte (frecvențe mari) va fi situată în dreptul frecvenței ν_{el} (fig. 3.29; curba punctată).

Cele mai probabile tranziţii sînt acelea pentru care produsul $A(E'_{vibr}, E''_{vibr}) \cdot g''(E''_{vibr})$ devine maxim.

În mod corespunzător, în cazul benzilor de emisie, probabilitatea de energie, raportată la unitatea de interval energetic a nivelelor inferioare, poate fi scrisă, analog cu probabilitatea de absorbţie, sub forma

$$A_E(E'_{vibr}, \nu) = A(E'_{vibr}, E''_{vibr}) g''(E''_{vibr}), \qquad (3.111)$$

unde ν poate fi obţinut din relaţia (3.106) ca în cazul absorbţiei. Întrucît pentru un E'_{vibr} dat, probabilitatea $A(E'_{vibr}E''_{vibr})$ descreşte în general odată cu creşterea $|E''_{vibr} - E'_{vibr}|$, iar $g''(E''_{vibr})$ creşte odată cu creşterea lui E''_{vibr}, maximul probabilităţii se obţine pentru o anumită valoare pozitivă $E''_{vibr} - E'_{vibr}$, adică pentru $\nu < \nu_{el}$.

O caracteristică importantă a fluorescenţei moleculelor complexe, care se manifestă deosebit de pregnant în fluorescenţa soluţiilor, este independenţa spectrului de fluorescenţă de lungimea de undă a radiaţiei excitatoare. Chiar în cazul excitării cu o radiaţie de frecvenţă ν mult mai mare decît frecvenţa ν_{el} a tranziţiei electronice, spectrul de fluorescenţă rămîne practic neschimbat. Aceasta se explică prin aceea că molecula excitată, în intervalul de timp scurt mult mai mic decît timpul de viaţă al stării excitate, reuşeşte să cedeze energia excedentară mediului înconjurător şi prin urmare o asemenea moleculă va dispune de o energie de vibraţie $\overline{E'_{vibr}}$ (în starea electronică excitată E'_{el}), corespunzătoare temperaturii mediului înconjurător. Din această cauză emisia se produce analog absorbţiei, din stări cu o rezervă de energie de vibraţie relativ mică, aceeaşi ca şi pentru starea electronică fundamentală. Curba de emisie ce se obţine, în cea mai mare parte, corespunde frecvenţelor $\nu < \nu_{el}$, iar în cazul unor temperaturi suficient de scăzute banda de emisie se situează în întregime la frecvenţe $\nu < \nu_{el}$, cu o limită la $\nu = \nu_{el}$ (fig. 3.29, curba *1*).

Distribuţia moleculelor pe diferite nivele de vibraţie în starea electronică excitată, după stabilirea echilibrului termic, va fi dată de legea lui Boltzman, care în cazul de faţă poate fi scrisă sub forma

$$f'(E'_{vibr}) = k' \cdot g'(E'_{vibr}) \cdot e^{-E'_{vibr}/kT}. \qquad (3.112)$$

Probabilitatea totală de emisie se obţine prin medierea relaţiei (3.111) şi poate fi scrisă în felul următor:

$$A(\nu) = \overline{A_E(E'_{vibr}, \nu)} = \int_0^\infty f'(E'_{vibr}) \cdot A_E(E'_{vibr}, \nu) dE'_{vibr} =$$

$$= k' \int_0^\infty g'(E'_{vibr}) \cdot e^{-E'_{vibr}/kT} \cdot A_E(E'_{vibr}, \nu) \cdot dE'_{vibr}. \qquad (3.113)$$

În spectroscopia moleculară se foloseşte următoarea terminologie. Dacă excitarea moleculelor se face cu radiaţii optice, atunci benzile de emisie ce se obţin se numesc benzi de fluorescenţă. În cazul cînd excitarea nu se face cu radiaţii optice, obţinem benzi de emisie care în general se numesc benzi de luminiscenţă. Totuşi proprietăţile generale ale benzilor de emisie nu depind de modul de excitare.

Analizînd mecanismul tranzițiilor electronice ce au loc în cazul obținerii benzilor electronice de absorbție și a benzilor de emisie, Lëvsin în 1931 a stabilit pe cale empirică legea simetriei în oglindă a benzilor de absorbție și emisie. Legea a fost confirmată calitativ de un număr mare de molecule fluo-

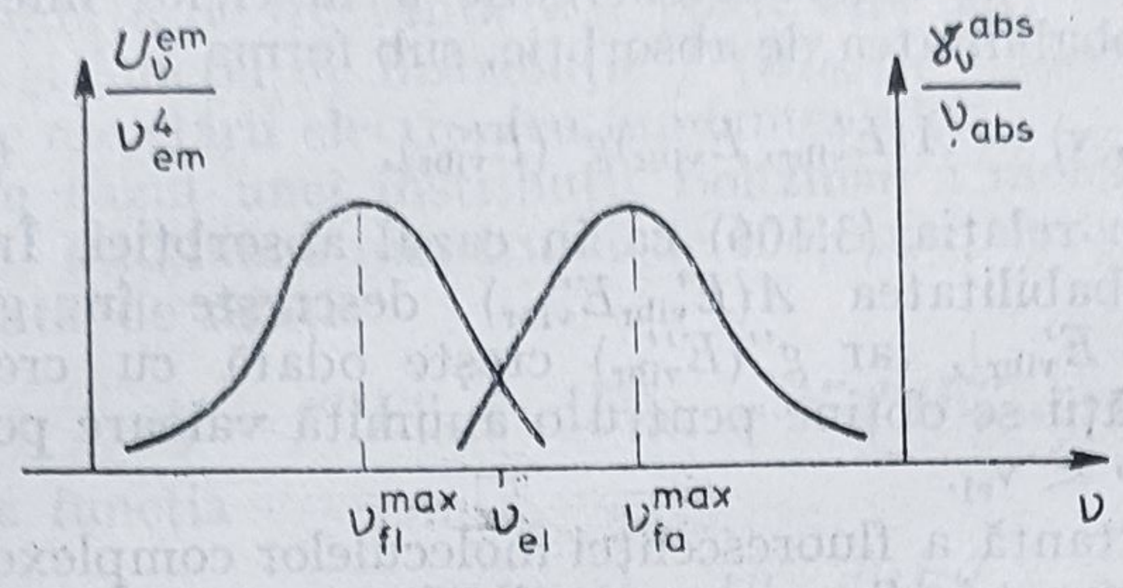


Fig. 3.30. — Legea simetriei în oglindă pentru benzile electronice de absorbție și emisie.

rescente. În conformitate cu această lege, în scara frecvențelor atît banda de absorbție cît și banda de emisie au aceeași formă și sînt situate simetric în raport cu frecvența ν_{el} situată la jumătatea distanței dintre maximele celor două benzi (fig. 3.30)

$$\nu_{el} = (\nu_a^{max} + \nu_{fl}^{max})/2. \tag{3.114}$$

Legea simetriei în oglindă poate fi explicată dacă facem ipoteza că proprietățile succesiunii nivelelor de vibrație pentru diverse stări electronice sînt aceleași (fig. 3.31).

Analizînd schema nivelelor energetice din figura 3.31 observăm că unei tranziții de absorbție de pe nivelul $E''_{vibr} = E_1$ pe nivelul $E'_{vibr} = E_2$,

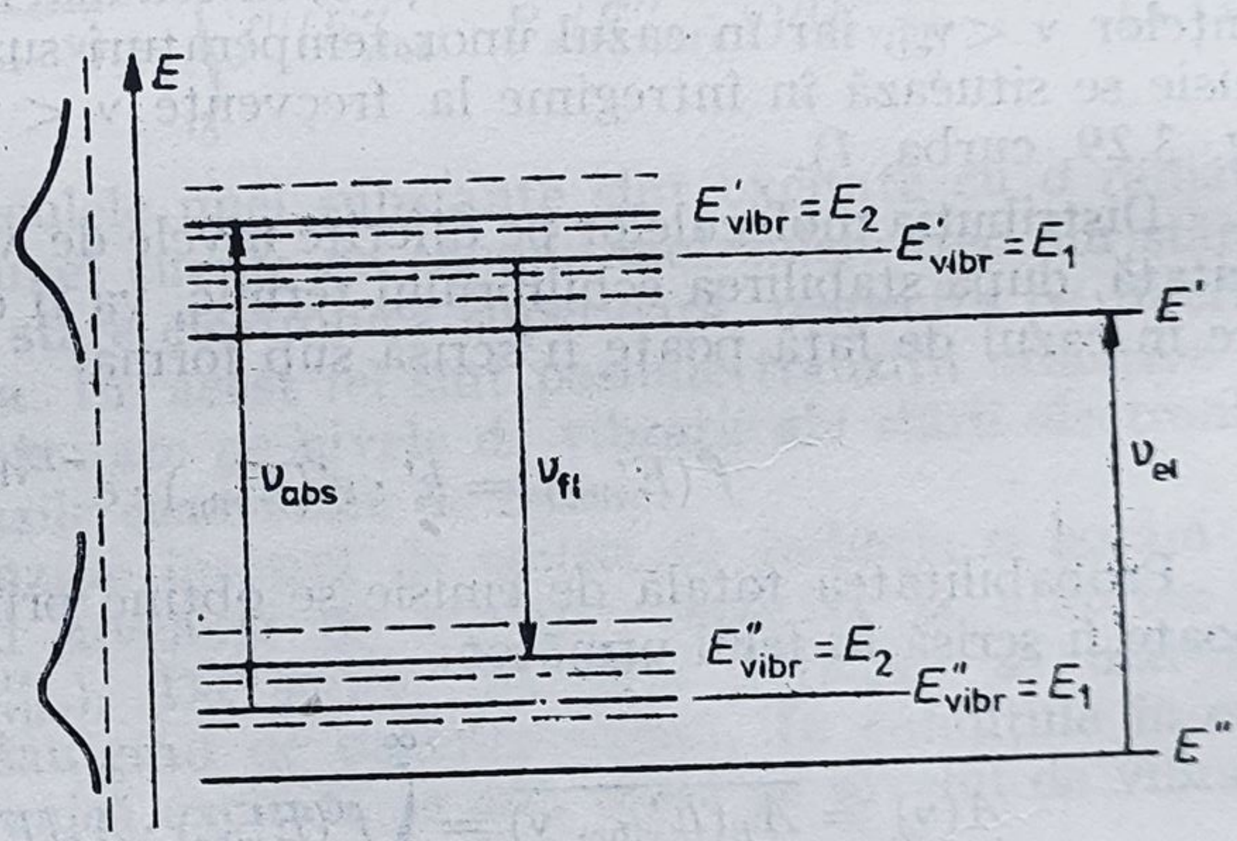


Fig. 3.31. — Schema tranzițiilor pentru două succesiuni identice de nivele de vibrație.

avînd frecvența

$$h\nu_a = h\nu_{el} + (E_2 - E_1) \tag{3.115}$$

îi corespunde în emisie o tranziție de pe nivelul $E'_{vibr} = E_1$, pe nivelul $E''_{vibr} = E_2$, avînd frecvența

$$h\nu_{fl} = h\nu_{el} + (E_1 - E_2). \tag{3.116}$$

Frecvențele acestor tranziții sînt situate în spectru simetric în raport cu frecvența tranziției electronice pure ν_{el}.

Totuși există și numeroase cazuri cînd legea simetriei în oglindă nu este respectată, înregistrîndu-se abateri considerabile. Abateri de la legea simetriei

în oglindă s-au pus în evidență în cazul soluțiilor vîscoase și la temperaturi foarte scăzute. Aceste abateri sînt explicabile deoarece ipoteza privind echivalența proprietăților stărilor de vibrație ale nivelelor ce se combină nu trebuie să fie în mod obligatoriu valabilă pentru toate moleculele complexe.

Pînă acum am comparat formele contururilor benzilor de absorbție și emisie și am stabilit legătura între ele. În plus, s-a constatat că între procesele de absorbție și emisie pentru fiecare frecvență dată există o relație ce are un caracter universal. Această legitate a fost stabilită pentru prima dată de către Stepanov și exprimă raportul dintre puterea de emisie U_ν^{em} și coeficientul de absorbție $\varkappa_\nu$, dat de formula

$$U_\nu^{em}/\varkappa_\nu = c\nu^3 \cdot e^{h(\nu_{el}-\nu)/kT}, \qquad (3.117)$$

unde c este o constantă ce depinde de condițiile de excitare ale spectrului de emisie. Se observă că odată cu creșterea frecvenței ν, raportul dintre puterea de emisie și coeficientul de absorbție duce la o variație rapidă a coordonatelor U_ν^{em} și $\varkappa_\nu$ (fig. 3.30). Relația (3.117) permite calcularea, de exemplu, a conturului benzii de emisie dacă cunoaștem din datele experimentale conturul benzii de absorbție, sau invers. Formula (3.117) mai poate fi scrisă sub forma

$$U_\nu^{em}/\varkappa_\nu = d(T) \cdot \nu^3 \cdot e^{-h\nu/kT}, \qquad (3.118)$$

unde funcția $d(T) = c \cdot e^{h\nu_{el}/kT}$ depinde de temperatură după o lege exponențială, însă nu depinde de frecvență. Formula (3.118) scoate mai bine în evidență caracterul universal al relației dintre spectrele de emisie și absorbție. Relațiile (3.117) și (3.118) sînt valabile numai în cazul cînd moleculele aflate în stările electronice excitate sînt în echilibru termodinamic cu mediul ce le înconjoară. De asemenea, la deducerea relației (3.117) nu s-au făcut nici un fel de ipoteze referitor la proprietățile nivelelor de vibrație ale stărilor electronice fundamentale și excitate.

Pentru stabilirea relației (3.117) este necesar să se scrie puterea de absorbție a moleculelor aflate în starea electronică fundamentală și pe nivelul de vibrație E''_{vibr} ca fiind egală cu

$$U_\nu^{(abs)} = n''f''(E''_{vibr}) \cdot h\nu B(E''_{vibr}, E'_{vibr}) \cdot g''(E'_{vibr})\rho(\nu), \qquad (3.119)$$

în care n'' este numărul moleculelor aflate în starea electronică fundamentală, $f''(E''_{vibr})$ — o funcție ce ne dă distribuția moleculelor pe nivelele de vibrație ale stării electronice fundamentale conform legii lui Boltzman, $\rho(\nu)$ — densitatea de radiație.

Puterea de emisie spontană a moleculelor aflate în starea electronică excitată și pe nivelul de vibrație E'_{vibr} al acesteia este egală cu

$$U_\nu^{(em)} = n'f'(E'_{vibr}) \cdot h\nu \cdot A(E'_{vibr}, E''_{vibr}) \cdot g''(E''_{vibr}), \qquad (3.120)$$

unde n' este numărul de molecule aflate în starea electronică excitată, $f'(E'_{vibr})$ — o funcție care ne dă distribuția moleculelor pe diferite nivele de vibrație ale stării electronice excitate.

Se definește, de asemenea, mărimea numită puterea de absorbție ca fiind egală cu raportul dintre puterea de absorbție și densitatea de radiație de volum

$$a_\nu = U_\nu^{(abs)}/\rho(\nu). \qquad (3.121)$$

În aceste condiții, raportul dintre puterea de emisie și puterea de absorbție de volum va fi egal cu

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{a_\nu} = \frac{n'f'(E'_{vibr}) \cdot A(E'_{vibr}, E''_{vibr}) \cdot g''(E''_{vibr})}{n''f''(E''_{vibr}) \cdot B(E''_{vibr}, E'_{vibr}) \cdot g'(E'_{vibr})}. \qquad (3.122)$$

Ţinînd cont şi de relaţia fundamentală între probabilităţile de tranziţie pentru fenomenul de emisie spontană şi pentru absorbţie scrisă sub forma

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} B_{ik}, \tag{3.123}$$

raportul probabilităţilor pentru tranziţiile însoţite de emisie şi absorbţie în cazul stărilor electronice devine

$$\frac{A(E'_{\text{vibr}}, E''_{\text{vibr}})}{B(E''_{\text{vibr}}, E'_{\text{vibr}})} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}. \tag{3.124}$$

În relaţia (3.124) s-a considerat că stările E'_{vibr} şi E''_{vibr} sînt nedegenerate.

Luînd în consideraţie relaţia (3.124) şi expresiile pentru $f''(E''_{\text{vibr}})$ şi $f'(E'_{\text{vibr}})$, relaţia (3.122) devine

$$\frac{U_\nu^{(\text{em})}}{a_\nu} = \left(\frac{n'k' \, e^{-E'_{\text{vibr}}/kT}}{n''k'' \, e^{-E''_{\text{vibr}}/kT}} \right) \cdot (8\pi h \nu^3 / c^3). \tag{3.125}$$

Întrucît procesul de absorbţie a unei cuante de energie $h\nu$ satisface egalitatea

$$E''_{\text{vibr}} + h\nu = \nu_{\text{el}} + E'_{\text{vibr}}, \tag{3.126}$$

raportul

$$e^{-E'_{\text{vibr}}/kT} / e^{-E''_{\text{vibr}}/kT} = e^{h(\nu_{\text{el}} - \nu)/kT}. \tag{3.127}$$

Se poate demonstra, de asemenea, că

$$a_\nu = \varkappa_\nu c \tag{3.128}$$

unde $\varkappa$ este coeficientul de absorbţie.

Folosind relaţiile (3.127) şi (3.128) expresia (3.125) devine

$$\frac{U_\nu^{\text{em}}}{\varkappa_\nu} = \frac{n'k'}{n''k''} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} \cdot e^{h(\nu_{\text{el}} - \nu)/kT}. \tag{3.129}$$

Notînd: $(n'k'/n''k'') \cdot (8\pi h/c^2) = c$, obţinem $U_\nu^{\text{em}}/\varkappa_\nu = c \cdot \nu^3 \cdot e^{h(\nu_{\text{el}} - \nu)/kT}$ care este tocmai relaţia (3.117).

Relaţia universală (3.117) se foloseşte mai des sub formă logaritmică, dată de expresia

$$F(\nu) = \ln \frac{U_\nu^{(\text{em})}/\nu^4}{\varkappa_\nu/\nu} = \text{const.} - \frac{h\nu}{kT}. \tag{3.130}$$

Dacă benzile de absorbţie şi emisie sînt reprezentate în coordonatele de pe figura 3.30, din graficul funcţiei (3.130) se poate determina temperatura moleculelor în stare excitată. Numeroasele verificări experimentale ale relaţiei (3.117) au arătat că în medii condensate în multe cazuri se îndeplineşte condiţia

$$T^*_{\text{calc}} = T_{\text{med}}. \tag{3.131}$$

Temperatura calculată T^*_{calc} rezultă din panta dreptelor $F(\nu)$.

Noţiunile prezentate despre benzile electronice de absorbţie şi emisie ale moleculelor poliatomice sînt necesare pentru determinarea frecvenţelor tranziţiilor electronice pure. Cunoaşterea frecvenţelor tranziţiilor electronice pure este utilă pentru explicarea sistematicei nivelelor de energie implicate

în procesele de absorbție și emisie. De asemenea, pot fi studiate comportările moleculelor complexe solvite în soluții polare și vîscoase la diferite temperaturi prin intermediul verificării relației universale dintre spectrele electronice de absorbție și emisie.

Pentru determinarea frecvențelor tranzițiilor electronice pure ν_{el}^{abs} și ν_{el}^{fl} sînt folosite relațiile:

$$\frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs}+\delta\nu)}{\nu_{el}^{abs}+\delta\nu}=\frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs}-\delta\nu)}{\nu_{el}^{abs}-\delta\nu}\cdot e^{h\delta\nu/kT}, \tag{3.132}$$

și

$$\frac{U^{em}(\nu_{el}^{fl}-\delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl}-\delta\nu)^4}=\frac{U^{em}(\nu_{el}^{fl}+\delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl}+\delta\nu)^4}\cdot e^{h\delta\nu/kT}, \tag{3.133}$$

stabilite de Stepanov și Kazacenko. Aceste relații leagă coeficienții de absorbție, $\varkappa(\nu)$, respectiv puterile de emisie, $U^{em}(\nu)$, pentru frecvențele Stokes și antistokes de frecvența tranziției electronice pure. Relațiile au fost deduse în ipoteza că, în starea excitată înainte de emisie, se realizează deja distribuția de echilibru a moleculelor pe nivelele de vibrație. S-a mai presupus că proprietățile nivelelor de vibrație (ale stărilor Franck-Condon) nu se modifică atunci cînd are loc tranziția electronică. Relațiile (3.132) și (3.133) sînt destul de generale, iar aplicarea lor pentru determinarea frecvențelor tranzițiilor electronice pure, în absorbție și emisie, nu este legată de existența simetriei în oglindă a spectrelor electronice analizate. Precizia de determinare a frecvențelor ν_{el}^{abs} și ν_{el}^{fl} cu ajutorul relațiilor menționate este de aproximativ 50 cm^{-1}.

În conformitate cu figura 3.31, emisia și absorbția radiațiilor electromagnetice de către moleculele poliatomice trebuie analizate, în cazul general, în condițiile în care se admite existența a patru nivele electronice. Să determinăm, în continuare, frecvențele electronice pure la o serie de derivați de antracen. Verificarea experimentală a relației (3.130) s-a făcut pentru diferite tipuri de spectre, printre care și spectrele electronice cu structură de vibrație. Egalitatea (3.131) este îndeplinită atît pentru molecule polare, pentru care momentul de dipol rămîne același în starea electronică excitată, cît și pentru moleculele cu momente dipolare diferite pentru cele două stări între care are loc tranziția electronică considerată. În condițiile în care se păstrează liniaritatea funcției $F(\nu)$, s-au obținut valori $T^* \neq T$ numai pentru temperaturi joase și pentru soluții vîscoase, atunci cînd substanțele de studiat erau solvite în solvenți polari. Cercetările efectuate au stabilit și cazuri cînd în soluțiile vîscoase moleculele își modifică momentul de dipol în starea electronică excitată.

Kazacenko stabilește o relație între coeficientul de absorbție $\varkappa(\nu)$ și puterea radiației emise $U^{em}(\nu)$ în care introduce și o corecție ce ia în considerare influența mediului asupra frecvenței tranziției electronice pure. Relația găsită este următoarea

$$\frac{U^{em}(\nu-\Delta\nu_{el})}{\varkappa(\nu)}\equiv d(T)\frac{(\nu-\Delta\nu_{el})^4}{\nu}\cdot e^{-h\nu/kT}, \tag{3.134}$$

în care $\Delta\nu_{el}=\Delta\nu_{el}^{abs}-\nu_{el}^{fl}$.

Dacă $\Delta\nu_{el}\neq 0$, este posibil ca valorile calculate cu relația (3.130) pentru T^* să difere de valorile lui T (temperatura mediului în care se efectuează experiența). Valorile T^* și T ar trebui să coincidă dacă se utilizează relația (3.134).

Au fost calculate funcțiile (3.130) pentru antracen și derivați de antracen solviți într-o serie de solvenți polari și nepolari. Forma dependențelor obținute în cazul moleculei de antracen este dată în figura 3.32. Valorile temperaturilor T^* sînt date în tabelele 3.11 și 3.12. Se observă că pentru majoritatea solu-

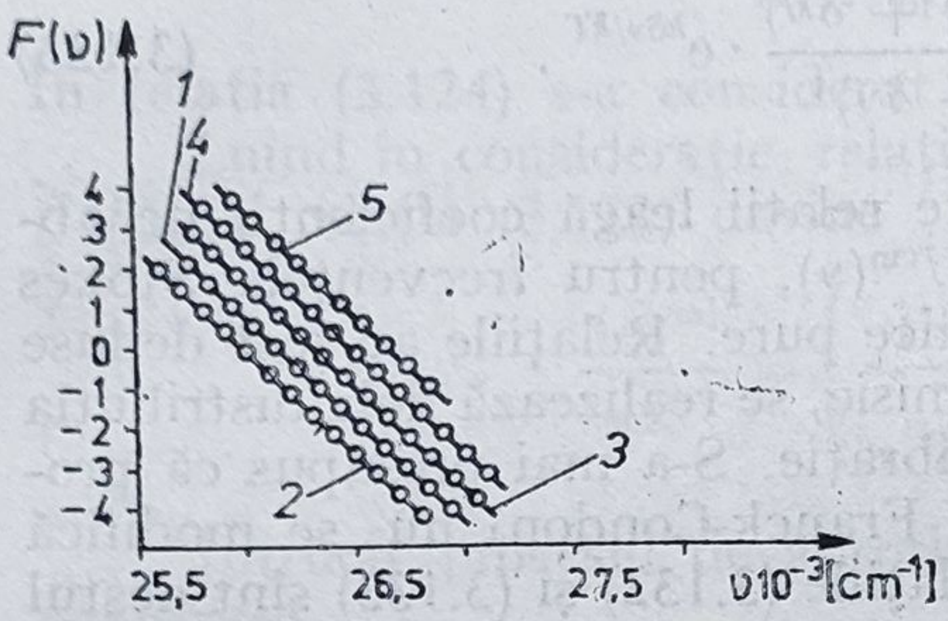


Fig. 3.32. — Reprezentarea grafică a funcției $F(\nu)$ pentru antracen în următorii solvenți: *1* — ciclohexan; *2* — tetraclorură de carbon; *3* — alcool izopropilic; *4* — alcool propilic normal; *5* — acetonă.

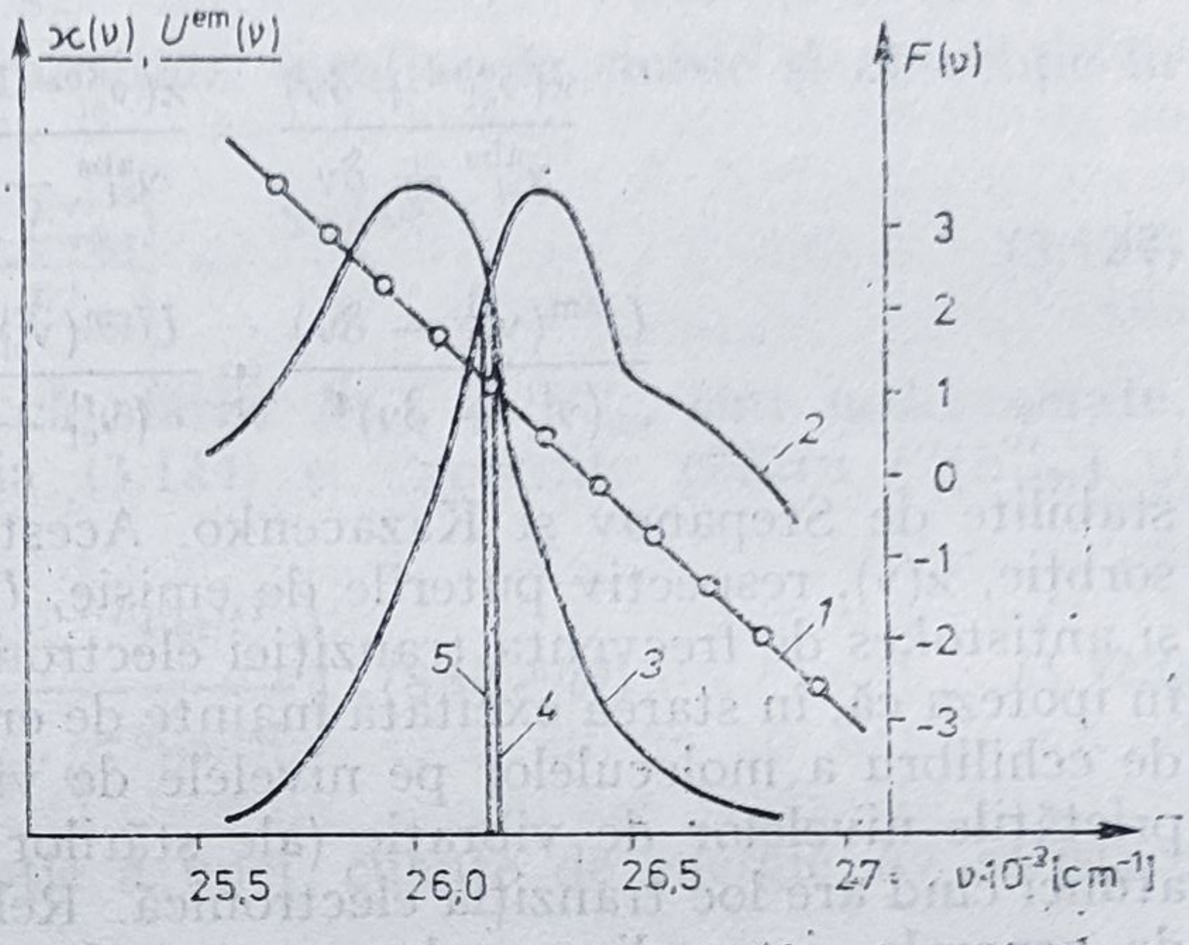


Fig. 3.33. — Spectrele de absorbție $\varkappa(\nu)/\nu$ (*2*), de emisie $U^{em}(\nu)/\nu^4$ (*3*) valorile ν_{el}^{abs} (*4*) și ν_{el}^{fl} (*5*) și forma funcției $F(\nu)$ determinate cu ajutorul relației (3.130) pentru soluția de antracen în benzen.

țiilor temperaturile calculate coincid cu cele la care s-au efectuat experiențele. Din tabelul 3.11 se observă că numai pentru antracen solvit în acetonă, temperatura calculată T^* este mai mică decît temperatura mediului, T, iar din tabelul 3.12 se vede că numai pentru 9-bromantracen solvit în acetonitril s-a găsit $T^* > T$. În ambele situații însă, diferența dintre aceste mărimi depășește eroarea admisă pentru asemenea determinări.

Pe baza rezultatelor prezentate se poate spune că în cazul antracenului și 9-bromantracenului în soluții lichide, procesele electronice de absorbție și de emisie a radiațiilor electromagnetice pot fi explicate cu ajutorul a două nivele electronice (deci se realizează schema cu două nivele), deoarece $\nu_{el}^{abs} \approx \nu_{el}^{fl}$. Pentru antracen în acetonă și pentru 9-bromantracen în acetonitril trebuie admisă existența a patru nivele electronice pentru explicarea acelorași procese.

De asemenea, pentru determinarea frecvențelor tranzițiilor electronice pure este util să se compare mărimile:

$$\frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs} + \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} + \delta\nu} \Big/ \frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs} - \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} - \delta\nu} = \frac{A}{B}, \tag{3.135}$$

$$\frac{U^{em}(\nu_{el}^{fl} - \delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl} - \delta\nu)^4} \Big/ \frac{U^{em}(\nu_{el}^{fl} + \delta\nu)}{(\nu_{el}^{fl} + \delta\nu)^4} = \frac{C}{D}, \tag{3.136}$$

cu mărimea $e^{h\delta\nu/kT}$. În calitate de exemplu, în tabelul 3.13 este dat raportul dintre coeficienții de absorbție și puterile de emisie, corespunzător frecvențelor Stokes și antistokes, pentru unele soluții de antracen și de 9-bromantracen, iar în figura 3.33 sînt date spectrele de absorbție și de fluorescență ale antracenului în benzen.

Tabelul 3.11

Valorile frecvenţelor tranziţiilor electronice şi temperaturile stărilor excitate (T^*) ale antracenului solvit în diferiţi solvenţi ($T_{\text{mediului}} = 295$ K)

Nr. dreptei din fig. 3.32	Solventul	ν_{el}^{abs} [cm^{-1}]	ν_{el}^{fl} [cm^{-1}]	$\nu^{intersecţie}$ [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	T^*[K]
1.	Ciclohexan	26 540	26 550	26 550	10	300
2.	Tetraclorură de carbon	26 360	26 220	26 230	40	305
3.	Alcool izopropilic	26 560	26 550	26 550	10	305
4.	Alcool propilic normal	26 520	26 540	26 530	20	300
5.	Acetonă	26 590	26 550	26 560	40	260
—	Benzen	26 300	26 310	26 300	10	310

Tabelul 3.12

Valorile frecvenţelor tranziţiilor electronice şi temperaturile stărilor excitate (T^*) ale 9-bromantracenului, în diferiţi solvenţi ($T_{\text{mediului}} = 291$ K)

Nr.	Solventul	ν_{el}^{abs} [cm^{-1}]	ν_{el}^{fl} [cm^{-1}]	$\nu_{intersecţie}$ [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	T^*[K]
1.	Ciclohexan	26 560	25 550	25 560	10	295
2.	Benzen	25 310	25 360	25 340	50	310
3.	Alcool izopropilic	25 580	25 630	25 610	50	305
4.	Alcool etilic	25 570	25 630	25 600	60	300
5.	Dicloretan	25 340	25 370	25 340	30	310
6.	Acetonitril	25 520	25 610	25 560	90	340

Tabelul 3.13

Raportul dintre coeficienţii de absorbţie şi puterile de emisie, corespunzător frecvenţelor Stokes şi antistokes, pentru unele soluţii de antracen şi 9-bromantracen

$\delta\nu$ [cm^{-1}]	$e^{h\delta\nu/kT}$	Antracen				9-bromantracen			
		CCl_4		Benzen		Ciclohexan		Acetonitril	
		abs. A/B*)	emisie C/D**)	abs. A/B	emisie C/D	abs. A/B	emisie C/D	abs. A/B	emisie C/D
100	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,6	1,6
200	2,6	2,5	2,6	2,3	2,8	2,5	2,8	2,4	2,6
300	4,2	3,4	4,0	3,0	4,8	3,3	4,4	4,1	4,7
400	6,7	6,0	6,0	5,3	7,8	6,0	7,5	7,1	7,4
500	10,9	10,0	10,1	10,0	12,8	10,0	11,1	11,5	12,1
600	17,6	17,0	18,5	17,7	21,0	16,3	17,1	17,3	18,4

*) A/B din relaţia (3.135); **) C/D din relaţia (3.136).

3.2.2. CORELAREA SPECTRELOR ELECTRONICE CU STRUCTURA MOLECULELOR ORGANICE. CROMOFORI ȘI AUXOCROMI

Teoria orbitalilor moleculari (MO) stă la baza interpretării teoretice a spectrelor electronice. Conform acestei teorii, tranziția unei molecule din starea electronică fundamentală în starea exercitată corespunde trecerii electronului de valență de pe un orbital molecular ocupat, pe un orbital molecular liber. Pornind de la aceste considerente Kasha notează electronii care participă la formarea legăturilor cu σ, π și n. Funcțiile de undă ale electronilor σ sînt simetrice față de axa legăturii atomice și față de planul moleculei, în timp ce funcțiile de undă ale electronilor π sînt antisimetrice față de aceleași elemente. Orbitalii moleculari legați asociați electronilor consideraţi sînt notați cu σ și π, iar orbitalii de relaxare sînt notați cu σ^* și π^*. Electronii notați cu n nu participă la formarea legăturilor. Acești electroni sînt, de obicei, electronii perechilor neparticipante ai unor heteroatomi sau electronii învelișurilor interioare, care aparțin unui atom. Dispunerea relativă a orbitalilor consideraţi este arătată în figura 3.34.

În cazul moleculelor care nu conțin legături duble sînt posibile tranzițiile electronice $\sigma - \sigma^*$ și $n - \sigma^*$, tranziții ce determină o absorbție în domeniul lungimilor de undă scurte (sub 200 nm). Absorbția substanțelor în ultravioletul apropiat și în vizibil se datorește tranzițiilor electronice $\pi - \pi^*$ și $n - \pi^*$. Aceste tranziții pot avea loc în molecule care conțin grupări atomice nesaturate. Grupările atomice din structura moleculelor responsabile de absorbția radiațiilor electromagnetice din domeniul vizibil și ultravioletul apropiat poartă denumirea de cromofori. Acești cromofori pot intra în structura unei molecule izolați sau conjugați între ei. Comofori izolați pot fi: $C = C$, $C = O$, $N = N$ etc. Substanțele care posedă cromofori conjugați absorb puternic radiații electromagnetice de lungimi de undă mai mari, decît substanțele care posedă aceeași cromofori, dar izolați, fără să fie conjugați. De exemplu, cromoforul conjugat $C = C - C = C$ asigură absorbția radiațiilor în ultravioletul apropiat, avînd loc tranziția electronică $\pi - \pi^*$, iar cromoforul $C = O$, de exemplu, determină absorbția de radiații în urma tran-

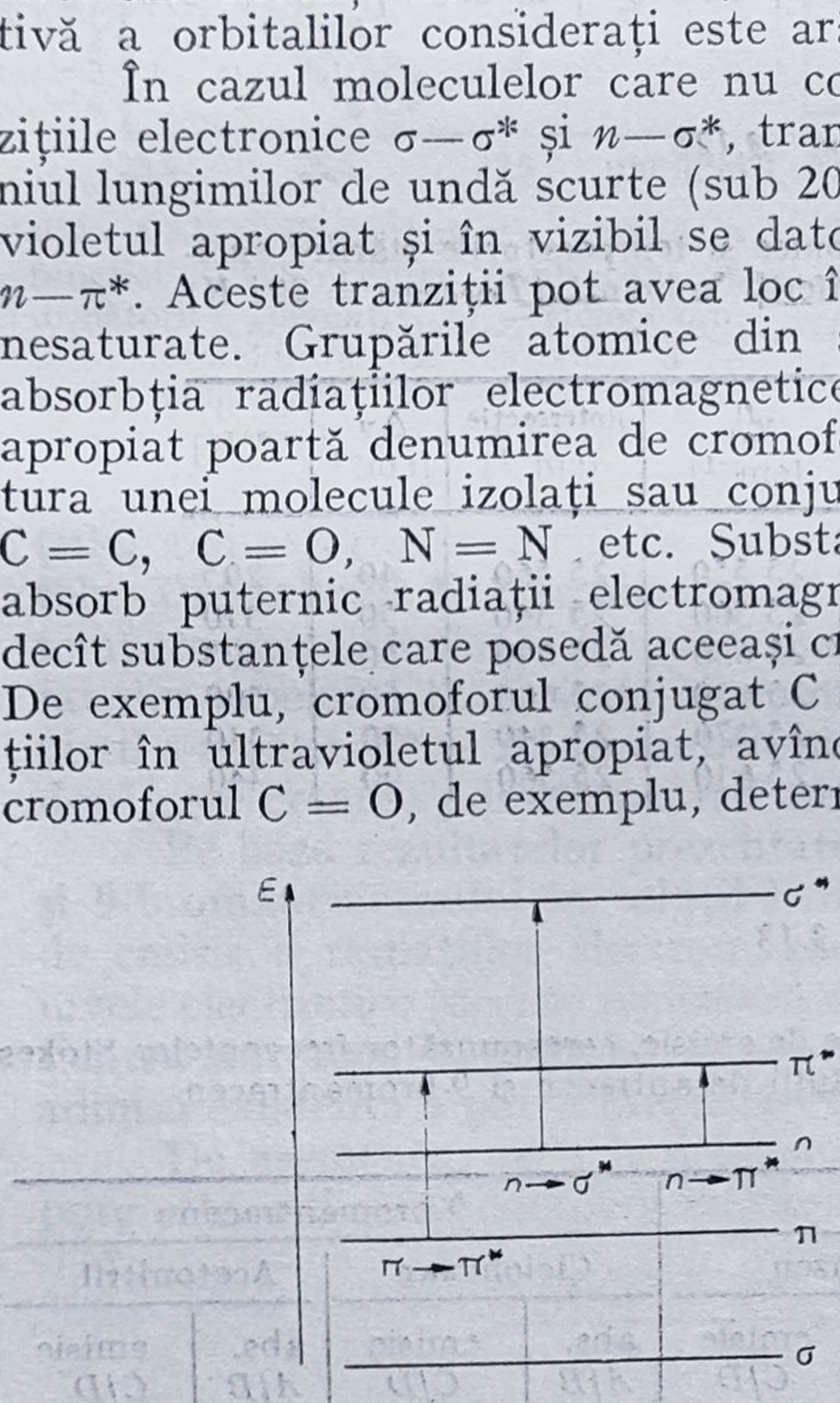


Fig. 3.34. — Tipuri de tranziții electronice.

ziției electronice $n - \pi^*$. În cazul cînd în structura unei molecule intră, de exemplu, cromoforul $C = C - C = O$, absorbția de radiații se datorește realizării simultane a tranzițiilor $\pi - \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$.

Există și grupări atomice care nu conțin legături duble și prin urmare nu conferă moleculei în structura căreia intră proprietatea de a absorbi radiații din domeniul UV-apropiat. În schimb, aceste grupări fac ca molecula să absoarbă radiații de lungimi de undă mai mari, iar însăși absorbția să fie mai puternică. Astfel de grupări atomice se numesc auxocromi (ex. OH, NH_2,

SH etc.). Se observă, de asemenea, că aceste grupări conțin un heteroatom care posedă o pereche de electroni liberi.

Pentru descrierea modificărilor pe care le suferă caracteristicile spectrale atunci cînd se schimbă structura unei molecule, în literatura de specialitate se folosesc următorii termeni: deplasare batocromică — deplasarea benzilor de absorbție spre lungimi de undă mari; deplasare hipsocromică — deplasarea benzilor de absorbție spre numere de undă mari; efect hipercromic — creșterea intensității absorbite; efect hipsocromic — micșorarea intensității absorbite. Modificările pe care le suferă spectrele de absorbție atunci cînd se schimbă solventul sînt descrise cu ajutorul acelorași termeni enumerați mai sus.

În afară de notațiile benzilor în acord cu tranzițiile electronice din figura 3,34, în spectroscopie, de-a lungul anilor, au fost folosite și alte notații pentru benzile electronice de absorbție. Întrucît în momentul de față în literatură întîlnim diverse notații, este util să se prezinte în tabelul 3.14 atribuirile ce se fac pentru benzile benzenului și a derivaților de benzen.

Tabelul 3.14

Notațiile benzilor din spectrul electronic al benzenului

λ[nm]	ε [l·mol^{-1}·cm^{-1}]	Conform teoriei grupurilor	J.R. Platt	E. Klar	J. Burawoy
183	46 000	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$	β	^1B	E
203	7 400	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	p	^1L_a	K
255	220	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	α	^1L_b	B

În ceea ce privește efectul substituenților asupra spectrului electronic al benzenului, substituenții de tip bazic provoacă deplasarea benzii electronice ^1L_b către lungimi de undă mari. Această deplasare se datorește efectului inductiv și de rezonanță. Deplasarea benzii ^1L_b spre frecvențe mici este însoțită și de creșterea ei în intensitate. În calitate de exemplu, în tabelul 3.15 sînt date pozițiile benzilor ^1L_a și ^1L_b ale unor derivați de benzen solviți în alcool etilic.

Tabelul 3.15

Influența substituenților asupra poziției benzilor ^1L_a și ^1L_b în cazul unor derivați de benzen monosubstituiți

Substituentul	^1L_a		^1L_b	
	λ[nm]	ε[l·mol^{-1}·cm^{-1}]	λ[nm]	ε[l·mol^{-1}·cm^{-1}]
H	203	7 400	265	200
F	204	8 000	248	500
Cl	210	7 400	264	190
Br	210	7 900	261	192
OH	211	6 200	270	1 450
NH_2	230	8 600	280	1 430
$CH_2=CH$	248	1 400	282	750

În cazul substituenților care au cîte o pereche de electroni neparticipanți apare interacțiunea dintre electronii π ai inelului benzenic și perechea de electroni neparticipanți ai substituentului. Acest tip de interacțiune duce la delocalizarea locală a norului electronic și poartă denumirea de conjugare de tip $p - \pi$. Prin analogie cu conjugarea $\pi - \pi^*$, creșterea dimensiunilor sistemului electronic aflat în interacțiune ar trebui să conducă la deplasarea spectrului spre lungimi de undă mari și la creșterea intensităților benzilor de absorbție.

Datele teoretice existente, confirmă faptul că, interacțiunea maximă dintre substituent și inelul benzenic se produce atunci cînd orbitalul inelului benzenic aflat în interacțiune (de ex. π) și orbitalul p al substituentului sînt paralele. Pentru molecula de benzen tranziția ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ este interzisă (fig. 3.35). Această interdicție se datorește simetriei hexagonale a moleculei de benzen și îndeosebi simetriei celor șase electroni π. Atunci cînd în inelul benzenic se introduce un substituent bazic, apare o redistribuire a sarcinei electronice în inel și, în consecință, simetria hexagonală se distruge. Aceasta duce la apariția unor benzi care sînt atribuite tranziției ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$.

Problemele se complică mai mult atunci cînd în inelul benzenic intervin substituienți care conțin grupări atomice nesaturate. De exemplu, dacă un hidrogen din inelul benzenic este substituit cu o grupare nitro, banda de la 260 nm, (${}^1L_b$) din spectrul electronic al benzenului se deplasează spre lungimi de undă mari ($\lambda_{max} = 288$ nm) datorită unui puternic efect de rezonanță. Poziția benzii de la 288 nm corespunde nitrobenzenului aflat în stare de vapori. În spectrul nitrobenzenului pe lîngă benzile caracteristice inelului aromatic și a grupării nitro ca cromofor, mai apare o bandă electronică nouă cu maximul la 240 nm ($\varepsilon = 8\,500$), care a fost atribuită unei tranziții cu transfer de sarcină intramolecular între inelul benzenic, care se comportă ca donor, și gruparea nitro, care are rolul de acceptor de electroni. Spectrul anilinei este, de asemenea, deplasat spre lungimi de undă mari. În consecință, banda electronică a inelului benzenic de la 260 nm va apărea la 282 nm, dacă se obține spectrul anilinei în stare de vapori. Și pentru această substanță apare o bandă de absorbție în plus care a fost atribuită unei tranziții electronice cu transfer de sarcină. Transferul are loc de la gruparea amino ca donor, la inelul benzenic, ca acceptor. Maximul acestei benzi electronice se află, datorită transferului de sarcină amintit, la 230 nm ($\varepsilon = 8\,000$).

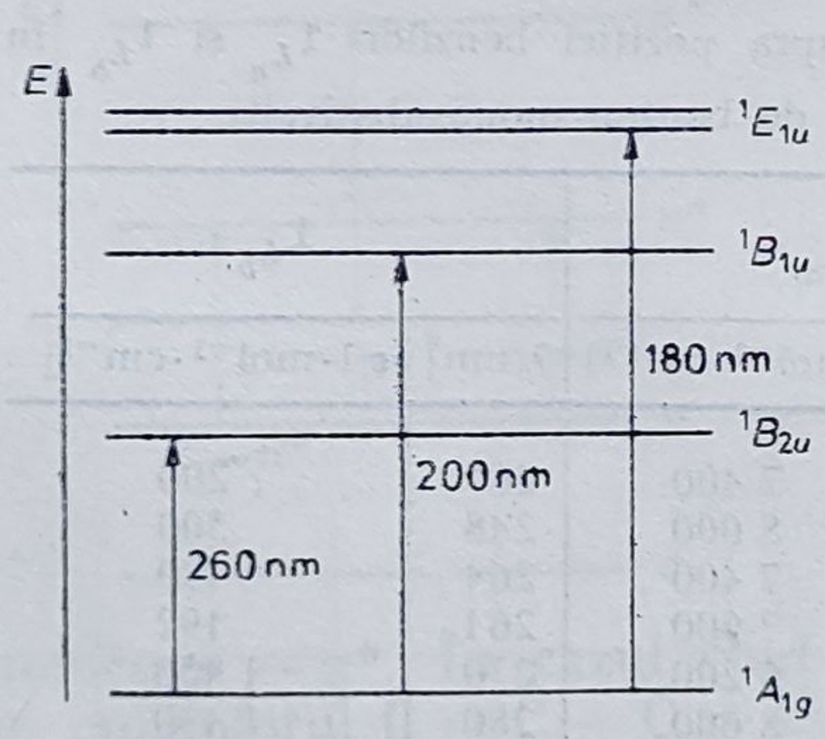


Fig. 3.35. — Tranzițiile electronice în cazul moleculei de benzen.

Luînd în considerație cele prezentate în acest paragraf, pe baza spectrelor electronice de absorbție, putem stabili structura moleculară pe care o admit (o posedă) diferiți izomeri. De exemplu pozițiile benzilor electronice

dinspre lungimi de undă mari ale nitrobutanului și butilnitritului se deosebesc atît prin poziții cît și prin structura de vibrație pe care o prezintă:

$$C_4H_9 - N\begin{matrix}=O\\ \searrow O\end{matrix}; \qquad C_4H_9 - O - N = O;$$

$$\lambda_{max}^{etanol}\ nm(\varepsilon): 277\ (25); \qquad 357\ (45).$$

Deosebiri esențiale se observă și în spectrele electronice ale izomerilor acetanilidei și *p*-aminoacetofenonei (fig. 3.36).

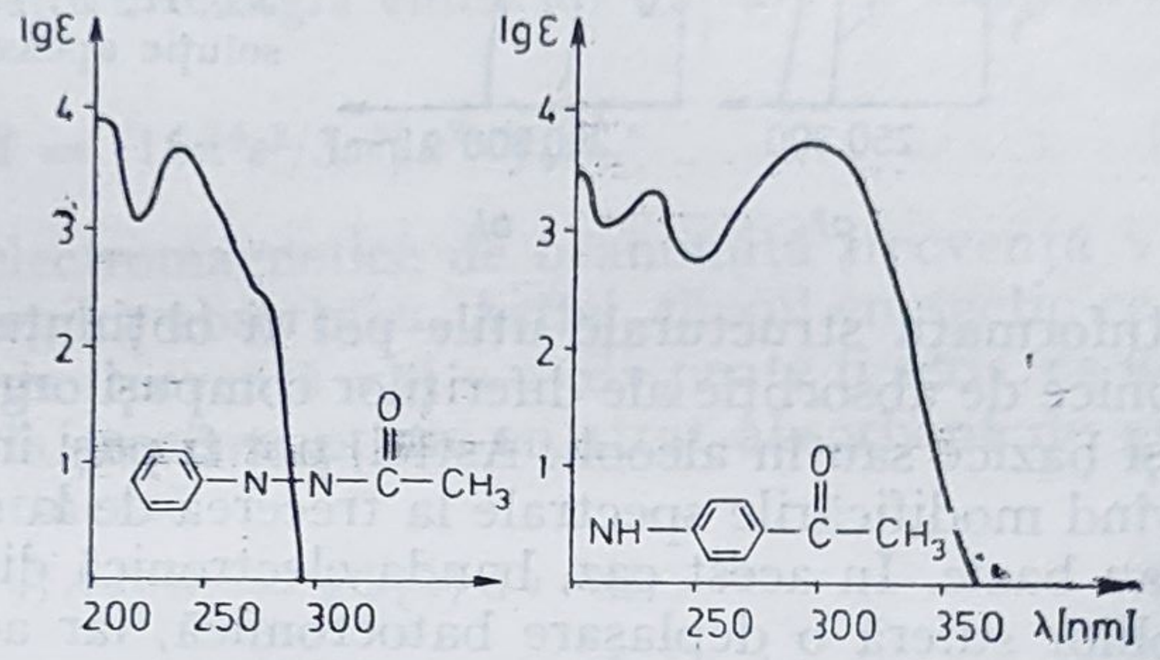


Fig. 3.36. — Spectrele UV ale acetanilidei și *p*-aminoacetofenonei în alcool etilic.

Proprietățile spectrale ale benzilor electronice în cazul derivaților de benzen disubstituiți pot fi interpretate în funcție de proprietățile compușilor benzenici monosubstituiți. Deplasarea benzilor pentru benzenul monosubstituit depinde de proprietățile electrodonoare ale substituientului. Introducînd al doilea substituient în inelul benzenic, deplasarea suplimentară a benzilor va depinde atît de proprietățile donoare ale celui de al doilea substituient, cît și de interacțiunile dintre cei doi substituenți. Banda electronică din spectrul benzenului cea mai sensibilă față de substituienți este banda ^1L_a. La benzenul disubstituit, dacă ambii substituenți au aceleași proprietăți electronice, adică dacă ambii sînt substituenți *meta (m)*, *para (p)* sau *orto (o)*, atunci deplasările benzilor electronice sînt mai mici decît în cazul în care există numai un singur substituient.

Astfel stau lucrurile în cazul în care unul dintre substituienți este donor, iar celălalt acceptor de electroni, adică unul este orientat în poziția *meta*, iar celălalt în poziția *para* sau *orto*. În acest caz deplasările benzilor electronice sînt mult mai mari. Se mai face mențiunea că substituienții de același tip slăbesc reciproc conjugarea inelului benzenic.

Unele particularități structurale ale compușilor organici pot fi stabilite luînd în considerare modificările pe care le suferă spectrele electronice din ultraviolet atunci cînd substanța de studiat este solvită într-un solvent activ și apoi într-un solvent inert. Solvenții inerți sînt aceea care nu participă la interacțiuni intermoleculare cu moleculele substanței solvite (hidrocarburile saturate, ex. *n*-hexan). Solvenții activi sînt aceia care pot interacționa puternic cu moleculele substanței solvite (ex. alcooli, apă etc).

Evident, manifestările spectrale vor fi mai puternice în cazul moleculelor care conțin grupări atomice polare capabile să participe la interacțiuni intermoleculare cu moleculele de solvent activ. De exemplu, în cazul benzaldehidelor care conțin grupările C = O și OH în poziție *orto*, acestea participă la formarea unei legături de hidrogen intramoleculare, iar poziția maximului benzii electronice dispre lungimi de undă mari practic rămîne neschimbată la

trecerea de la *n*-hexan ($\lambda_{max} = 251$ nm) la eter etilic ($\lambda_{max} = 251$ nm). Dacă, grupările amintite se găsesc în poziție *meta*, atunci maximul benzii dinspre vizibil se deplasează spre lungimi de undă mai mari la schimbarea solventului ($\lambda_{max} = 245$ nm în *n*-hexan și $\lambda_{max} = 249$ nm în eter etilic).

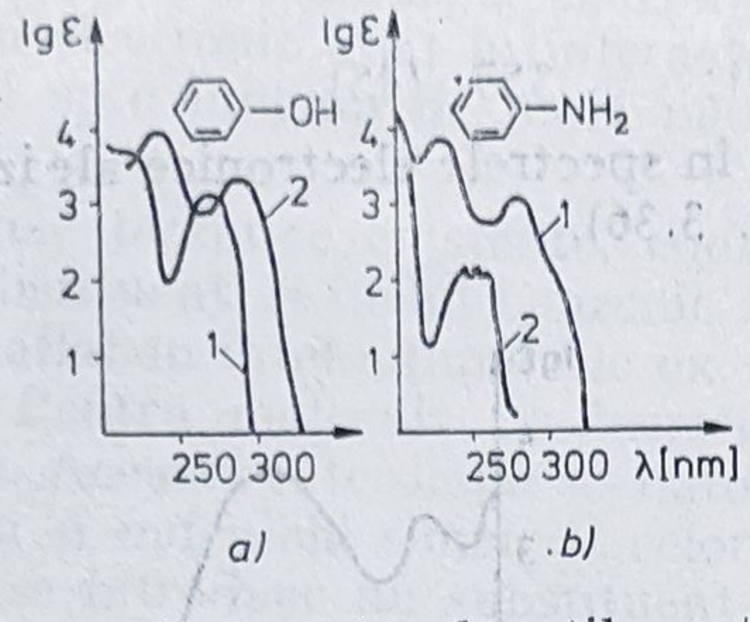


Fig. 3.37. — Spectrele electronice ale fenolului și anilinei. *a*: *1* — fenol în apă; *2* — în soluție apoasă 0,1 M NaOH; *b*: *1* — anilină în apă; *2* — soluție apoasă 0,1 M acid clorhidric.

Informații structurale utile pot fi obținute și din studierea spectrelor electronice de absorbție ale diferiților compuși organici solviți în soluții apoase acide și bazice sau în alcooli. Astfel, pot fi puși în evidență fenolii și anilinele observînd modificările spectrale la trecerea de la solventul inert la un solvent acid sau bazic. În acest caz, banda electronică dinspre lungimi de undă mari a fenolilor suferă o deplasare batocromică, iar aceeași bandă în cazul anilinelor suferă o deplasare hipsocromică.

De notat că alți derivați de benzen care conțin grupările OH sau NH_2 izolate între ele, la aceleași schimbări de solvent spectrele electronice se modifică foarte puțin.

Modificările puternice din spectrele electronice ale fenolilor și anilinelor la schimbările de solvent indicate mai sus se datoresc faptului că în solventul activ moleculele menționate se găsesc sub formă de ioni (ex. $C_6H_5O^-$; $C_6H_5N^+H_3$) fig. 3.37).

3.2.3. METODE DE DETERMINARE A PROBABILITĂȚILOR DE TRANZIȚIE ȘI A TĂRIEI OSCILATORILOR

Înainte de a indica unele metode experimentale pentru determinarea tăriei oscilatorilor și a probabilităților de tranziție să legăm aceste mărimi de mărimile cu ajutorul cărora sînt caracterizate în practică benzile de absorbție sau de emisie atomică. Raționamentul se va face pentru o linie spectrală fie de absorbție, fie de emisie, dar pentru aceste linii spectrale se va alege un contur de tip Doppler, contur care corespunde pentru situația cînd particulele (sistemele atomice) sînt distribuite pe nivele de energie conform distribuției Boltzman, iar după viteze conform distribuției Maxwell.

Energia emisă de un oscilator în unitate de timp și în toate direcțiile fiind dată de următoarea relație

$$\bar{P} = 16\pi^4 e^2 a^2 \nu^4 / 3c^3, \tag{3.137}$$

atunci energia emisă în unitatea de timp și în unitate de volum de către toți oscilatorii existenți care emit radiații de frecvență ν va fi dată de expresia

$$\mathcal{R} = \bar{P} N_\nu = (16\pi^4 e^2 a^2 / 3c^3)\, \nu^4 N_\nu. \tag{3.138}$$

În relațiile (3.137) și (3.138) intervin următoarele mărimi: e — sarcina electronului, a — amplitudinea oscilațiilor sarcinei dipolului, ν — frecvența radiației emisă de dipol.

În cazul general, numărul de oscilatori N din unitatea de volum poate să nu coincidă cu numărul total de sisteme atomice N de tipul considerat. Această afirmație este confirmată de faptul că și un singur atom poate să conțină mai mulți oscilatori identici, sau un oscilator de un anumit tip poate fi rezultatul acțiunii mai multor atomi. Din această cauză presupunem că numărul de oscilatori care emit radiații de frecvență ν este dată de relația

$$N_\nu = f_\nu N, \tag{3.139}$$

în care f_ν reprezintă tăria oscilatorului. Introducînd această relație de definiție în (3.138), se găsește pentru energia emisă în unitate de timp și în unitate de volum expresia

$$\mathfrak{L} = (16\pi^4 e^2/3c^3)\, a^2 \nu^4 f_\nu N. \tag{3.140}$$

Absorbția radiațiilor electromagnetice de o anumită frecvență ν poate fi caracterizată cu ajutorul legilor absorbției. Astfel, fluxul energetic ce corespunde unui anumit interval de frecvență ν și $\nu + d\nu$ poate fi scris ca $\Phi(\nu)d\nu$, iar micșorarea acestui flux la trecerea printr-un strat absorbant de grosime infinit mică dl, după cum urmează

$$d[\Phi(\nu)\, d\nu] = -\varkappa \Phi(\nu)\, d\nu \cdot dl. \tag{3.141}$$

Integrînd, obținem pentru fluxul energetic $\Phi_l(\nu)\, d\nu$ care a trecut prin stratul absorbant de grosime finită l, expresia

$$\Phi_l(\nu)\, d\nu = \Phi_0(\nu)\, d\nu \cdot e^{-\varkappa l}. \tag{3.142}$$

Mărimea $\varkappa$ se numește coeficient de absorbție și conform electrodinamicii clasice este egal cu

$$\varkappa_\nu = (\pi e^2/m_e \cdot c) \cdot N_\nu, \tag{3.143}$$

unde N_ν reprezintă numărul de oscilatori din unitatea de volum care absorb radiații în intervalul de frecvență stabilit. În aceste condiții energia absorbită în unitate de timp în stratul de grosime dl și de suprafață dS_n (suprafața normală la direcția fasciculului de radiații) este egală cu însăși micșorarea fluxului energetic inițial, adică

$$d\mathfrak{L} = -d(\Phi_\nu\, d\nu) = -\varkappa_\nu \Phi(\nu)\, d\nu\, dl.$$

Pe de altă parte, între densitatea de radiație din unitatea de volum $\rho(\nu)\, d\nu$ și fluxul de radiație emis sau adsorbit în unitate de timp, avem relația

$$\Phi(\nu)\, d\nu = c\rho(\nu)\, d\nu\, dS_n, \tag{3.144}$$

în care c este viteza de propagare a radiațiilor electromagnetice, iar $\rho(\nu)$ — densitatea de radiații ce corespunde intervalului de frecvențe considerat. În aceste condiții energia absorbită în unitate de volum și unitate de timp va fi egală cu

$$d\mathfrak{L} = \varkappa_\nu c\rho(\nu)\, d\nu\, dl\, dS_n. \tag{3.145}$$

Ținînd cont de relația (3.143), se găsește

$$d\mathfrak{L} = (\pi e^2/m_0) N(\nu)\rho(\nu)\, d\nu\, dl\, dS_n. \tag{3.146}$$

Să admitem că avem o bandă spectrală de emisie sau de absorbție al cărei contur este determinat în primul rînd de efectul Doppler. Să admitem

că direcția vectorului viteză al particulei care emite face un unghi θ cu direcția ce unește particula cu aparatul spectral care urmează să înregistreze radiația (fig. 3.38). Conform efectului Doppler dacă frecvența radiației emise de particula j este ν_0, aparatul spectral va înregistra o frecvență

$$\nu = \nu_0(1 + (v \cos \theta)/c) \tag{3.147}$$

în care $v \cos \theta = v_x$ (fig. 3.38). Dacă se ține cont de mișcarea termică dezordonată a atomilor și moleculelor atunci distribuția sistemelor atomice după

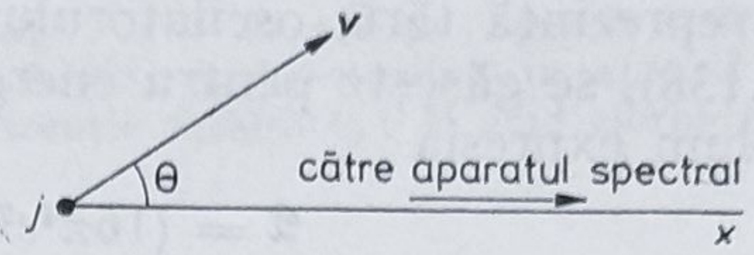


Fig. 3.38. — Direcția relativă a vitezei particulei j.

viteze va fi dată de legea lui Maxwell. În acest caz probabilitatea ca viteza v_x a particulei considerate să se găsească în intervalul de viteză v_x și $v_x + \mathrm{d}v_x$ este dată de relația

$$\mathrm{d}A = \sqrt{\beta/\pi} \cdot \mathrm{e}^{-\beta v_x^2} \cdot \mathrm{d}v_x, \tag{3.148}$$

unde $\beta = \mu/2RT$, iar μ are semnificația masei atomice sau moleculare a particulei care emite; R este constanta gazelor perfecte, T — temperatura.

Folosind (3.147), ecuația (3.148) devine

$$\mathrm{d}A = \sqrt{\beta/\pi} \cdot \mathrm{e}^{-\beta c^2((\nu-\nu_0)/\nu_0)^2} \cdot (c/\nu_0)\,\mathrm{d}\nu. \tag{3.149}$$

Se cunoaște, de asemenea, că intensitatea radiației emise ($I_\nu \mathrm{d}\nu$) în intervalul de frecvențe ν și $\nu + \mathrm{d}\nu$ este proporțională cu numărul de sisteme atomice care emit radiații cu frecvențe în intervalul considerat. Dar acest număr de particule va fi proporțional cu probabilitatea ca aceasta să se deplaseze cu viteze cuprinse în intervalul v_x și $v_x + \mathrm{d}v_x$ și prin urmare distribuția de intensități condiționată de efectul Doppler va fi dată de legea

$$I_\nu = I_0 \cdot \mathrm{e}^{-\beta c^2((\nu-\nu_0)/\nu_0)^2}. \tag{3.150}$$

Conturul unei astfel de distribuții este arătat în figura 3.39. Semilărgimea unei benzi spectrale simetrice, prin definiție, este dată de lărgimea

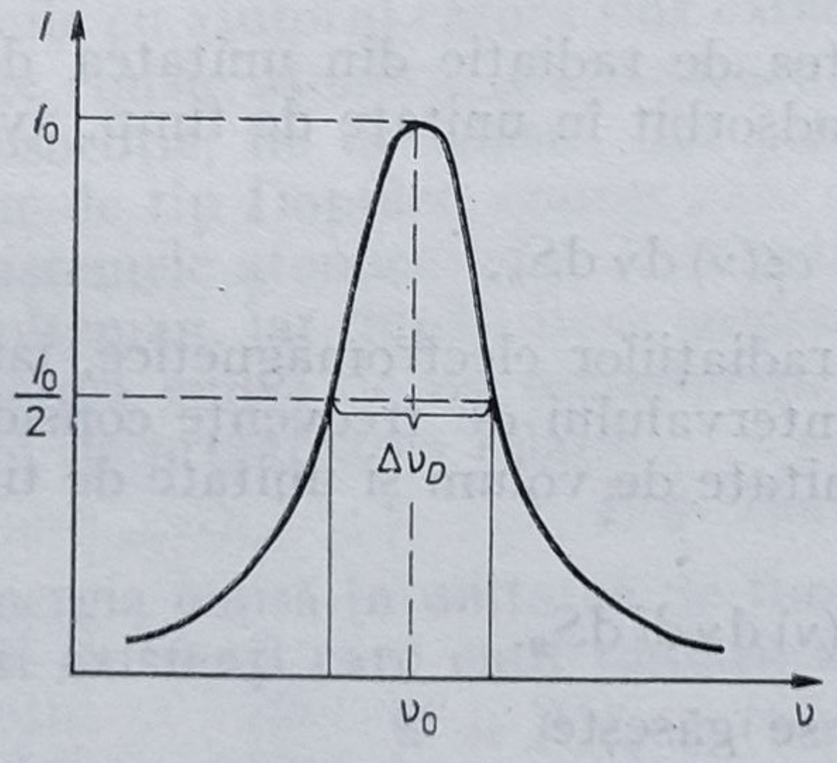


Fig. 3.39. — Conturul Doppler al unei linii spectrale de emisie.

benzii considerate, măsurată în locul pentru care $I_\nu = (1/2)I_{\nu_{max}}$. Impunînd această condiție, din relația (3.150) se găsește

$$\nu = \nu_0 \pm (\nu_0/c)\sqrt{(ln\ 2)/\beta}. \tag{3.151}$$

Banda spectrală fiind simetrică, semilărgimea conturului Doppler considerat va fi egală cu

$$\Delta\nu_D = (2\nu_0/c)\sqrt{2RT(\ln 2)/\mu}. \tag{3.152}$$

Dacă se exprimă semilărgimea benzii de emisie în scala lungimilor de undă avem

$$\Delta\lambda_D = (2\lambda_0/c)\sqrt{2RT(\ln 2)/\mu}. \tag{3.153}$$

Din ultimele relații se observă că semilărgimea distribuției de intensități cu un contur Doppler este proporțională cu $\sqrt{T/\mu}$.

Raționamentul făcut în cazul benzilor spectrale de emisie este valabil și pentru benzile de absorbție și prin analogie cu relația (3.150) se găsește

$$\varkappa = \varkappa_0 e^{-\beta c^2((\nu-\nu_0)/\nu_0)^2}. \tag{3.154}$$

Ținînd cont de cele prezentate, energia totală absorbită în unitate de timp și pe întreg conturul liniei spectrale poate fi dată de expresia

$$d\mathfrak{A} = c\, dl\, dS_n\, \rho(\nu) \int_0^\infty \varkappa_\nu\, d\nu. \tag{3.155}$$

În relația (3.155) densitatea de radiație de volum $\rho(\nu)$ s-a considerat constantă pe intervalul de frecvență ce corespunde lărgimii liniei spectrale. Energia totală absorbită în unitatea de timp se poate exprima și în funcție de numărul total de oscilatori aflați în mișcare și care absorb radiația cuprinsă în intervalul de frecvență considerat $(\nu,\ \nu + d\nu)$. În aceste condiții, relația (3.155) devine

$$d\mathfrak{A} = (\pi e^2/m_0)\, dl\, dS_n \int_0^\infty N(\nu)\rho(\nu)\, d\nu. \tag{3.156}$$

Considerînd din nou $\rho(\nu) = \text{const.}$ în limitele lărgimii liniei spectrale, integrala din ecuația (3.156) este egală cu

$$\int_0^\infty N(\nu)\rho(\nu)\, d\nu = \rho(\nu) \int_0^\infty N(\nu) d\nu = \rho(\nu) N_\nu,$$

unde N_ν reprezintă numărul total de oscilatori care absorb radiația de frecvență ν. Ținînd cont de relațiile (3.139) și (3.156) se obține

$$d\mathfrak{A} = (\pi e^2/m_0)\rho(\nu) f_\nu N\, dl\, dS_n, \tag{3.157}$$

unde N reprezintă numărul total de sisteme atomice aflate în unitate de volum.

Comparînd relațiile (3.155) și (3.157) avem

$$\int_0^\infty \varkappa_\nu\, d\nu = (\pi e^2/m_0 c) f_\nu N. \tag{3.158}$$

Luînd în considerare ecuațiile (3.154) și (3.158) și efectuînd integrala, obținem relația

$$\int_0^\infty \varkappa_\nu \, d\nu = (1/2)\sqrt{\pi/\ln 2} \cdot \varkappa_0 \Delta\nu_D. \tag{3.159}$$

Comparînd din nou, de această dată, relațiile (3.158) și (3.159) găsim

$$\varkappa_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{m_0 c} \cdot f_\nu N. \tag{3.160}$$

Se constată că produsul $f_\nu N$ este legat direct de valoarea absorbției în centrul liniei spectrale ($\varkappa_0$).

O metodă directă de determinare a probabilității de tranziție pentru fenomenul de emisie spontană (A_{ki}) se bazează pe măsurarea timpului de stingere a luminiscenței, pentru linia spectrală considerată. De exemplu, pentru tranziția $6S6p^3P_1 \rightarrow 6s^2{}^1S_0$ din spectrul mercurului, probabilitatea de tranziție este egală cu $A_{ki} = 1{,}02 \cdot 10^7\ s^{-1}$, iar puterea oscilatorului $f = 0{,}029$.

Între energia emisă în unitate de timp și în unitate de volum, probabilitatea de tranziție și numărul de sisteme atomice ce se găsesc pe nivelul superior de energie există relația

$$A_{ki} N_k = P/h\nu_{ki}. \tag{3.161}$$

În condiții obișnuite de lucru (cu surse clasice) densitatea de radiație $\rho(\nu)$ este mică și se poate neglija energia emisă în unitate de timp și în unitate de volum datorită procesului de emisie forțată.

În aceste condiții puterea radiației emise, P, din relația (3.161) coincide practic cu puterea emisiei totale în unitatea de volum care se poate măsura. În condițiile în care se cunoaște numărul total de sisteme din unitatea de volum ce se află în starea excitată k, relația (3.161) permite calcularea probabilității de tranziție pentru fenomenul de emisie spontană.

Numărul total de sisteme ce se află în starea excitată se poate calcula dacă pornim de la o stare de echilibru termodinamic. În acest caz, conform distribuției Boltzman se poate scrie

$$N_k = (g_k/g_0) \cdot N_0 \cdot e^{-(E_k - E_i)/kT}, \tag{3.162}$$

unde N_0 reprezintă numărul total de sisteme atomice din starea de bază. Experiența arată că pentru temperaturi nu prea mari și pentru sisteme atomice ce au stările de energie superioară destul de depărtate de starea normală, valoarea lui N_0 coincide practic cu numărul total de sisteme N existente în unitatea de volum. Pentru sisteme atomice aflate în stare de gaz sau de vapori, numărul de sisteme din unitatea de volum se poate afla cunoscîndu-se temperatura, presiunea din incinta considerată și masa atomică. Determinînd în acest fel pe N_k, se poate calcula probabilitatea de tranziție pentru emisia spontană A_{ki} și prin urmare și tăria oscilatorului f_{ki}.

Dacă sistemele atomice nu se află în echilibru termodinamic, nu se poate calcula valoarea lui N_k și în acest caz, cu metoda descrisă se va reuși să se determine doar probabilitatea de tranziție relativă pentru o serie de linii spectrale care au nivelul energetic superior comun. În consecință, se vor putea determina și valorile relative ale tăriei oscilatorilor.

Este necesar să se sublinieze și un aspect legat de tehnica experimentală. Măsurînd puterea radiației emise de un element de volum din sursă, chiar și în condițiile cînd sursa este perfect omogenă, nu se poate considera că ceea ce s-a măsurat este chiar puterea totală a radiației emise, deoarece chiar în interiorul sursei se produce și fenomenul de absorbție a radiațiilor electromagnetice (autoabsorbție). Pentru a evita acest neajuns trebuie să se lucreze fie cu surse alcătuite din straturi emisive foarte subțiri, fie să se introducă corecții pentru eliminarea fenomenului de autoabsorbție în cazul cînd lucrăm cu surse obișnuite.

Avînd în vedere unele neajunsuri ce se întîmpină atunci cînd sînt folosite metodele de determinare a probabilităților de tranziție și a tăriei oscilatorilor bazate pe fenomenul de emisie spontană, să analizăm în continuare metodele bazate pe fenomenul de absorbție pentru determinarea acelorași mărimi.

Fie, $\Phi_0(\nu)\mathrm{d}\nu$ fluxul de radiație ce cade pe un strat absorbant de vapori de grosime l. Dacă absorbția nu este mare și este îndeplinită condiția $\varkappa_\nu l \ll 1$, fluxul absorbit poate fi exprimat astfel

$$\Phi_0(\nu)\,\mathrm{d}\nu - \Phi_l(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \Phi_0(\nu)\,\mathrm{d}\nu,$$

de unde

$$[\Phi_0(\nu)\,\mathrm{d}\nu - \Phi_l(\nu)\,\mathrm{d}\nu]/\Phi_0(\nu) = \varkappa_\nu l\,\mathrm{d}\nu. \tag{3.163}$$

Ținînd cont că liniile spectrale sînt de lărgime finită, relația (3.163) poate fi scrisă sub forma

$$[\Phi_0(\nu)\,\mathrm{d}\nu - \Phi_l(\nu)\,\mathrm{d}\nu]/\Phi_0(\nu) = l\int_0^\infty \varkappa_\nu\,\mathrm{d}\nu. \tag{3.164}$$

Mărimea $[\Phi_0(\nu)\,\mathrm{d}\nu - \Phi_l(\nu).\mathrm{d}\nu]/\Phi_0(\nu) = A$, este numită „absorbție totală" și poate fi măsurată dacă se măsoară fluxul de radiații incident și fluxul emergent din stratul de vapori absorbant de grosime l.

Dacă relația (3.158) se scrie sub forma

$$f_{ik}N_i = (m_0c/\pi e^2)\int_0^\infty \varkappa_\nu\,\mathrm{d}\nu \tag{3.165}$$

și se compară cu expresia (3.164), se obține

$$A = (\pi e^2/m_0c)\cdot l f_{ik}N_i, \tag{3.166}$$

unde N_i reprezintă concentrația atomilor de pe nivelul inferior, nivel de pe care se produce absorbția ce determină apariția liniei spectrale considerate. Analizînd relația (3.166) se constată următoarele. Absorția totală A este o mărime care se poate măsura și prin urmare cu ajutorul relației (3.166) se poate calcula valoarea $f_{ik}N_i$. Condiția ce trebuie îndeplinită pentru astfel de măsurători este ca produsul $\varkappa_\nu l \ll 1$ pe întregul interval de frecvențe cuprins de linia spectrală. A doua condiție care trebuie îndeplinită este ca să se poată determina concentrația N_i a sistemelor atomice ce se găsesc în starea de bază. În practică se construiește un grafic al dependenței absorbției totale A în funcție de concentrația sistemelor atomice N_i pe nivelul de bază. Conform relației (3.166) un asemenea grafic trebuie să reprezinte o dependență liniară.

O altă variantă este sugerată de relația (3.165). Dacă instalația experimentală pe care se lucrează permite obținerea cît mai precisă a conturului liniei spectrale, atunci folosind metoda grafică se poate calcula integrala $\int_0^\infty \varkappa_\nu \, d\nu$ și folosind relația (3.165) se poate găsi produsul $f_{ik}N_i$.

Pentru linii spectrale a căror contur este de tip Doppler putem să calculăm produsul $f_{ik}N_i$ măsurînd direct doar absorbția maximă (pentru conturul liniei) și semilărgimea $\Delta\nu_D$. Pentru calcule se folosește ecuația (3.160) scrisă sub forma

$$f_{ik}N_i = \frac{mc}{e^2\sqrt{\pi \ln 2}} \cdot \frac{\Delta\nu_D}{2} \varkappa_0. \tag{3.167}$$

Relația aceasta se aplică cu succes pentru aflarea tăriei oscilatorilor dacă se lucrează cu sisteme atomice aflate în stare de gaz sau de vapori la presiuni scăzute cînd se poate considera că conturul liniilor spectrale de absorbție este de tip Doppler.

Intensități în spectrele moleculare. Intensitatea spectrelor de absorbție sau emisie ce aparțin moleculelor este o mărime fizică importantă atît din punct de vedere teoretic cît și practic. În identificarea și diagnosticarea unor substanțe cu ajutorul spectrelor, cunoașterea intensității este tot așa de utilă ca și cunoașterea poziției și semilărgimii benzilor. Ca și în cazul atomilor, valorile frecvențelor radiațiilor absorbite sau emise depinde de diferența de energie dintre nivelele energatice între care are loc tranziția considerată. Evident valoarea intensității va depinde și în acest caz de probabilitatea de tranziție. În stare condensată sub acțiunea forțelor de interacțiune intermoleculare unele tranziții interzise ale unor molecule pot să se manifeste în spectrul electronic sub forma unor benzi de intensitate mică.

În spectroscopia moleculară drept măsură a intensității radiației absorbite se ia coeficientul de extincție molară definit de legea Lambert-Beer în felul următor

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{C_M l} \lg \left(\frac{I_0}{I} \right)_\nu, \tag{3.168}$$

unde C_M reprezintă concentrația substanței care absoarbe, exprimată în mol/litru, l — grosimea stratului absorbant, I_0 — intensitatea radiației care ajunge pe stratul absorbant, I — intensitatea fasciculului de radiații la ieșirea din stratul de substanță care absoarbe. Grosimea stratului absorbant, l, se exprimă în centimetri. Coeficientul de extincție molară este o mărime caracteristică ce depinde de natura substanței. În condițiile în care este îndeplinită legea lui Beer acest coeficient de extincție molară nu trebuie să depindă de concentrația substanței absorbante. În cazul spectrelor electronice de absorbție, spectre ce se datoresc trecerii moleculelor dintr-o stare electronică de energie mai mică într-o stare electronică de energie mai mare, valoarea coeficientului de extincție molară poate fi chiar de 10^5 l mol^{-1} cm^{-1}, sau mai mare. Integrînd valorile coeficientului extincției molare pe întreaga întindere a benzii spectrale (fig. 3.40), obținem coeficientul de extincție molară integral dat de expresia

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon_\nu \, d\nu = (1/C_M l) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln (I_0/I)_\nu \, d\nu. \tag{3.169}$$

În teoria clasică a absorbției și emisiei de radiații de către molecule un electron din moleculă este aproximat cu un oscilator armonic. Oscilațiile se fac cu o anumită frecvență caracteristică și se efectuează în raport cu o sarcină electrică pozitivă fixă. Dacă asupra moleculei acționează o radiație electromagnetică optică a cărei lungime de undă este comparabilă cu dimensiunile sistemelor atomice, atunci se poate admite că intensitatea vectorului cîmp electric a radiației electromagnetice este practic constantă pe toată întinderea moleculei. În prezența cîmpului electromagnetic electronii moleculari vor efectua oscilații forțate cu aceeași frecvență ca și a cîmpului, dar aceste oscilații forțate în general, nu sînt în fază cu radiația incidentă. Ecuația de mișcare a electronilor care execută oscilații forțate se poate scrie sub forma

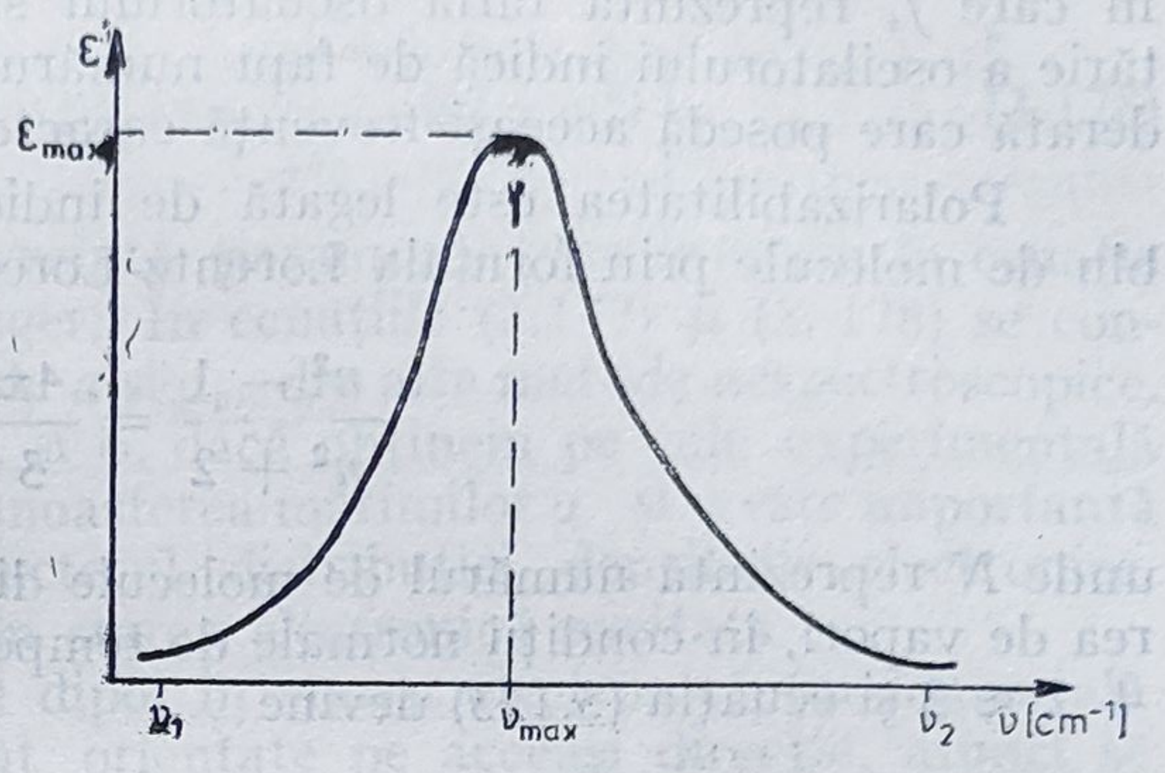


Fig. 3.40. — Banda electronică moleculară de absorbție.

$$m_e \ddot{\boldsymbol{r}} + k\boldsymbol{r} = \boldsymbol{E}e, \quad (3.170)$$

unde $\boldsymbol{E}$ reprezintă intensitatea vectorului cîmp electric a radiației ce acționează asupra moleculei la un anumit moment de timp. Rezolvînd această ecuație diferențială se obține pentru deplasarea electronului față de sarcina electrică pozitivă, considerată fixă, valoarea

$$r = \frac{e}{4\pi^2 m_e}\left(\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}\right) \cdot E_0 \cos 2\pi\nu t, \quad (3.171)$$

în care ν_0 este frecvența caracteristică a electronului; ν — frecvența radiației electromagnetice care acționează asupra moleculei; $E_0 \cos 2\pi\nu t$ — intensitatea vectorului cîmp electric a radiației incidente ce acționează asupra electronului.

Mărimea scalară a momentului electric de dipol indus va fi

$$|\boldsymbol{\mu}_{\text{indus}}| = |e\boldsymbol{r}| = \frac{e^2}{4\pi^2 m_e}\left(\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}\right) E_0 \cos 2\pi\nu t.$$

Dacă se definește polarizabilitatea ca fiind dată de raportul dintre mărimea momentului electric indus și mărimea vectorului cîmp electric a radiației incidente, atunci se obține expresia

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m_e}\left(\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}\right).$$

În cazul în care molecula conține mai mulți electroni care oscilează forțat, fiecare cu frecvența sa caracteristică ν_i, atunci polarizabilitatea devine egală cu

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m_e} \sum_i \left(\frac{1}{\nu_i^2 - \nu^2}\right). \quad (3.172)$$

Această relație se află în bună concordanță cu datele experimentale dacă se ține cont că există o directă proporționalitate între mărimea polarizabili-

tăţii α şi momentul electric de dipol indus al oscilatorului. Luînd în consideraţie cele arătate, relaţia (3.172) devine

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m_e} \sum_i \left(\frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \right), \tag{3.173}$$

în care f_i reprezintă tăria oscilatorului sau puterea oscilatorului. Această tărie a oscilatorului indică de fapt numărul de oscilatori din molecula considerată care posedă aceeaşi frevenţă caracteristică.

Polarizabilitatea este legată de indicele de refracţie n, a unui ansamblu de molecule prin formula Lorentz-Lorenz, care poate fi scrisă sub forma

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha,$$

unde N reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum. Pentru starea de vapori, în condiţii normale de temperatură şi presiune, termenul $n^2 + 2 \approx 3$ şi ecuaţia (3.173) devine

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\pi m_e} \sum_i \left(\frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \right). \tag{3.174}$$

În paragraful anterior s-a stabilit că tăria oscilatorului este direct proporţională cu intensitatea care corespunde benzii de absorbţie. În cazul benzilor electronice de absorbţie, relaţia finală la care se ajunge este de forma

$$f = \frac{2{,}303 m_e c^2}{\pi e^2 N_A} \int_\nu \varepsilon_\nu \, d\nu = 4{,}319 \cdot 10^{-9} \int_\nu \varepsilon_\nu \, d\nu, \tag{3.175}$$

în care N_A reprezintă numărul lui Avogadro, iar ν se exprimă în cm^{-1}.

3.2.4. DETERMINAREA MOMENTELOR DE DIPOL PRIN METODA DEPLASĂRII BENZILOR ELECTRONICE

Metoda se bazează pe reprezentările şi teoriile ce explică influenţa interacţiunilor moleculare universale asupra poziţiei benzilor electronice moleculare, interacţiuni ce se manifestă în soluţii lichide.

În conformitate cu teoriile solvit-solvent existente, deplasarea benzilor electronice de absorbţie şi emisie moleculare datorită interacţiunilor moleculare universale poate fi exprimată sub forma următoare

$$hc\Delta\nu^{a;f} = c_1^{a,f} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + c_2 \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + c_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + c_4^{a,f} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \tag{3.176}$$

în care n şi ε sînt indicele de refracţie şi respectiv permitivitatea electrică a soluţiei. Indicii a şi f se referă la absorbţie şi emisie.

Folosind aceleași teorii, expresiile ce servesc la determinarea momentului de dipol în starea electronică excitată μ_e și a unghiului φ dintre μ_g — momentul de dipol în starea electronică de bază și μ_e, pot fi scrise sub forma

$$\mu_g^2 - \mu_e^2 = c_2 hca^3, \tag{3.177}$$

$$\cos\varphi = \frac{1}{2\mu_g}\left[(\mu_g^2 + \mu_e^2) - \frac{\Delta c^{a-f}}{2c_2}(\mu_g^2 - \mu_e^2)\right], \tag{3.178}$$

în care c_2 și $\Delta c^{a-f} = c_1^a - c_1^f$ reprezintă parametrii care intervin în ecuația (3.176), a este raza cavității Onsager. În ecuațiile (3.177) și (3. 178) se consideră, de obicei, cunoscute mărimile a și μ_g, din alte metode nespectroscopice. În consecință se pot determina μ_e și φ, dacă obținem pe cale experimentală valorile constantelor c_2 și Δc^{a-f}. Cunoașterea mărimilor μ și φ este importantă deoarece acestea depind de caracterul distribuției densității electronice, atunci cînd moleculele se găsesc în starea electronică excitată.

În cazul cînd momentele de dipol în starea electronică fundamentală și excitată, μ_g și respectiv μ_e, sînt orientate pe aceeași direcție, atunci se pot folosi pentru aflarea momentelor de dipol următoarele relații

$$\mu_g^2 = c_2 hca^3/(1 - k^2), \quad \mu_e = k\mu_g, \tag{3.179}$$

unde k este

$$k = \pm\frac{1 - \Delta c^{a-f}/2c_2}{1 + \Delta c^{a-f}/2c_2}. \tag{3.180}$$

În relația (3.180) semnul (+) corespunde cazului cînd unghiul dintre μ_e și μ_g este egal cu zero, iar semnul (—) cînd același unghi este egal cu 180°. Din relațiile (3.179) și (3.180) rezultă, de asemenea, că avînd raza cavității Onsager a, și mărimile c_2 și Δc^{a-f} se pot calcula μ_g și μ_e. Se observă în plus, că avînd μ_g cunoscut din alte metode fizice, se poate calcula μ_e fără a fi nevoie și de raza cavității Onsager.

Este necesar să se sublinieze și faptul că, aflarea valorii mărimilor c_2 și Δc^{a-f} presupune obținerea spectrelor electronice moleculare de absorbție și fluorescență ale moleculei de cercetat într-un număr mare de solvenți polari și nepolari cu proprietăți fizice și chimice foarte diferite.

În cazul în care spectrele de fluorescență nu se pot obține se poate determina momentul de dipol al moleculei în starea electronică excitată admițînd că μ_g și μ_e au direcții paralele. Și de această dată se consideră că momentul de dipol al moleculei solvite se găsește în centrul unei cavități sferice de rază a, înconjurat de un mediu dielectric de permitivitate electrică ε, constantă (fig. 3.41). Conform modelului Onsager, energia de stabilizare a moleculei solvite poate fi scrisă, în primă aproximație, ca fiind egală cu

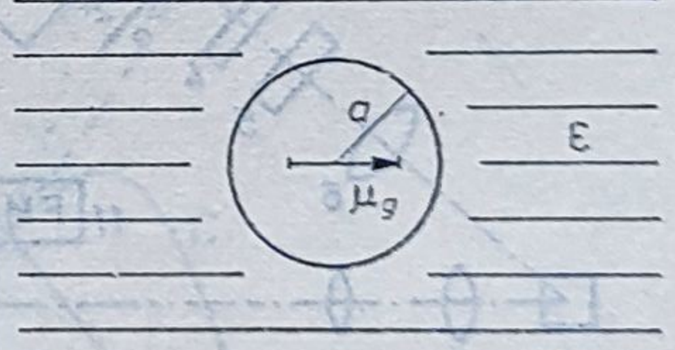


Fig. 3.41. — Modelul Onsager.

$$E_g = (\mu_g^2/a^3) f(\varepsilon, n). \tag{3.181}$$

În starea electronică excitată, în urma absorbției, momentul de dipol al moleculei devine μ_e, iar dacă admitem că nu a avut loc fenomenul de relaxare (de reorientare a moleculelor de solvent), energia de stabilizare poate fi considerată ca fiind egală cu

$$E_e = (\mu_e\mu_g/a^3) f(\varepsilon, n). \tag{3.182}$$

Ținînd cont că deplasarea benzilor electronice de absorbție este determinată tocmai de diferența energiilor de stabilizare, folosind relațiile (3.176), (3.181) și (3.182) se obține expresia următoare pentru μ_e

$$\mu_e = \mu_g - c_1^a hca^3/2\mu_g. \tag{3.183}$$

În tabelul 3.16 sînt date valorile momentelor de dipol în stările electronice de bază și excitată obținute prin diferite metode, pentru o serie de compuși organici cu structuri moleculare diferite.

Tabelul 3.16

Momentele de dipol în unități Debye (D) ale unor molecule organice

Substanța	$\mu_g(D)$		$\mu_e(D)$		
	Din măsurători dielectrice	Metoda deplasărilor spectrale	Din măsurători de dicroism	Metoda deplasărilor spectrale	Metoda orbitalilor moleculari
Nitrobenzen	4,0	—	9,0	9,0	10÷20
4-Amino-4′-nitrodifenil	6,4	6,7	23,0	6,3	~20
4-Dimetilamino-4′-nitrostilben	7,6	7,3	26,5	24,8	~25

3.2.5. METODICA OBȚINERII ȘI PRELUCRĂRII SPECTRELOR DE FLUORESCENȚĂ. MĂRIMI CARACTERISTICE

Spectrele de fluorescență sînt înregistrate cu ajutorul unor instalații spectrofotometrice fabricate de diferite firme, dar în majoritate sînt realizate cu mijloace proprii. Schema de principiu a unei asemenea instalații este dată în figura 3.42. Drept sursă spectrală de excitare a fluorescenței

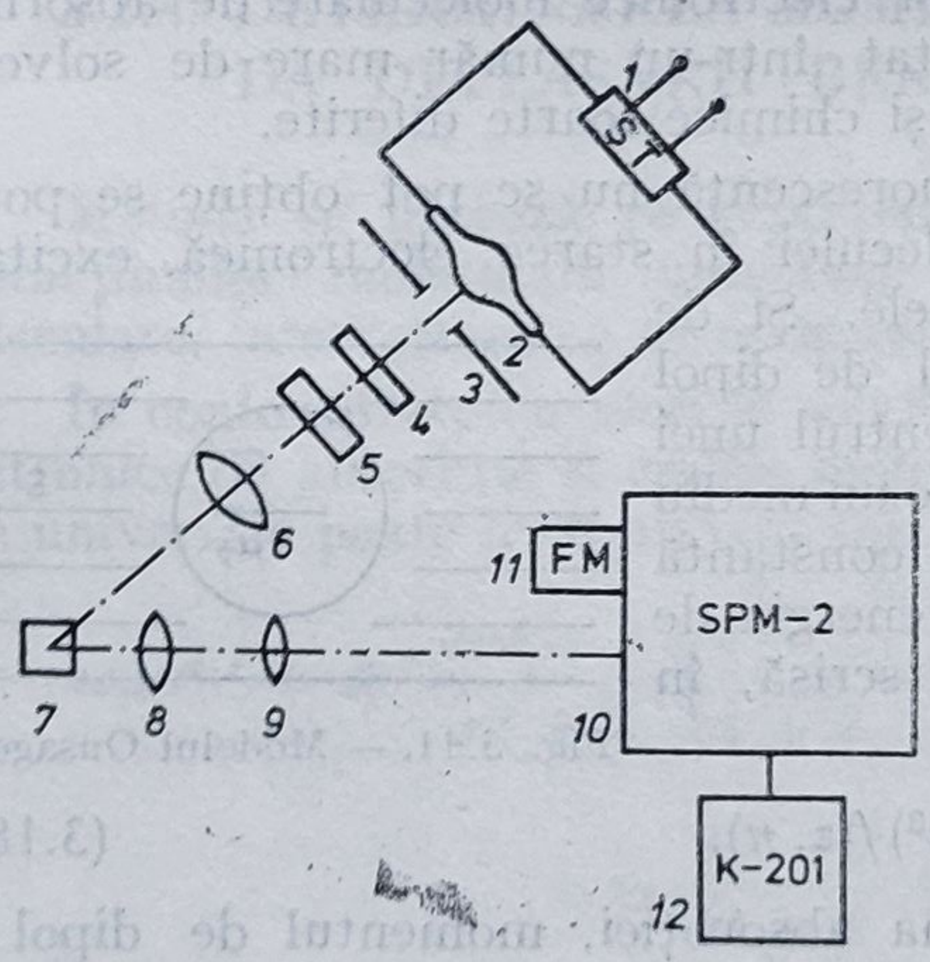


Fig. 3.42. — Schema bloc a instalației pentru înregistrarea spectrelor de fluorescență: *1* — sursa de alimentare a lămpii; *2* — lampa HBO—500; *3* — diafragmă; *4* — filtru termic; *5* — filtru optic; *6* — lentilă condensor; *7* — cuva de cuarț cu soluție; *8*, *9* — lentile condensor; *10* — monocromator SPM—2; *11*—fotomultiplicator; *12* — inscriptor compensator.

se folosește o lampă cu vapori de mercur de presiune înaltă, tip HBO—500. Într-o astfel de instalație, semnalul dat de fotomultiplicator (receptorul de radiații) este înregistrat de un inscriptor în funcție de numărul de undă ν, în cm^{-1}. Întrucît aceste semnale depind de parametrii sursei de exitare, de

caracteristicile monocromatului, a receptorilor de radiație, este necesar ca spectrele de fluorescență obținute să fie prelucrate, comparate cu spectrele unor substanțe etalon. Se poate arăta că între semnalul dat de fotomultiplicator, A_ν, pentru un număr de undă ν, și sensibilitatea spectrală a instalației, S_ν, există relația

$$A_\nu = (dW/d\nu) \cdot S_\nu, \tag{3.184}$$

în care $dW/d\nu$ reprezintă intensitatea radiației emise raportată la unitatea de interval spectral, $d\nu$. Cu ajutorul relației (3.184), dacă se cunoaște sensibilitatea spectrală a instalației, se poate calcula și trasa așa numitul spectru de fluorescență adevărat.

Pentru determinarea sensibilității spectrale a instalației trebuie folosită o sursă cu o distribuție a intensității spectrale cunoscută. În acest scop se poate folosi pentru domeniul vizibil o lampă cu filament de wolfram, la care se poate cunoaște temperatura filamentului, iar lampa trebuie să se alimenteze de la sursă care să debiteze un curent electric constant. Lămpile cu filament de wolfram sînt însoțite de certificate în care datele necesare calibrării sînt furnizate în unități energetice (watt) pe intervalul de lungimi de undă considerat ($dE/d\lambda$).

În figura 3.43 este dată reprezentarea grafică a rezultatelor calculelor necesare pentru determinarea curbei sensibilității spectrale a unei instalații de înregistrare a spectrelor de fluorescență în domeniul vizibil în componența căreia intră un monocromator cu prismă de sticlă și un fotomultiplicator de tip E.M.I. 9558. Simbolurile din figura 3.43 au următoarea semnificație: A este distribuția relativă a intensității spectrale a unei lămpi standard cu filament de wolfram, pentru o tempetaură de 2 856 K (adică $dE/d\lambda$); B — aceeași mărime, dar raportată la numere de undă $dW/d\nu$; C — semnalul dat de fotomultiplicator pentru o lărgime constantă a fantei; D — curba sensibilității spectrale, S_ν, adică ordonatele curbei C împărțite la ordonatele curbei B. Toate curbele sînt normate pentru lungimea de undă de 0,56 μm. Metoda descrisă este valabilă pentru domeniul vizibil al spectrului, deoarece în domeniul ultraviolet nu se cunoaște cu precizie distribuția spectrală a intensității lămpilor folosite.

În cazul în care există o serie de compuși pentru care sînt cunoscute deja spectrele de fluorescență, se poate afla sensibilitatea spectrală a instalației procedînd în felul următor. Se înregistrează cu instalația spectrofotometrică realizată spectrul de fluorescență al unei substanțe etalon. Din spectru se poate determina mărimea A pentru fiecare număr de undă în parte. Avînd deja cunoscută cantitatea $dW/d\nu$, pentru substanța standard, cu ajutorul

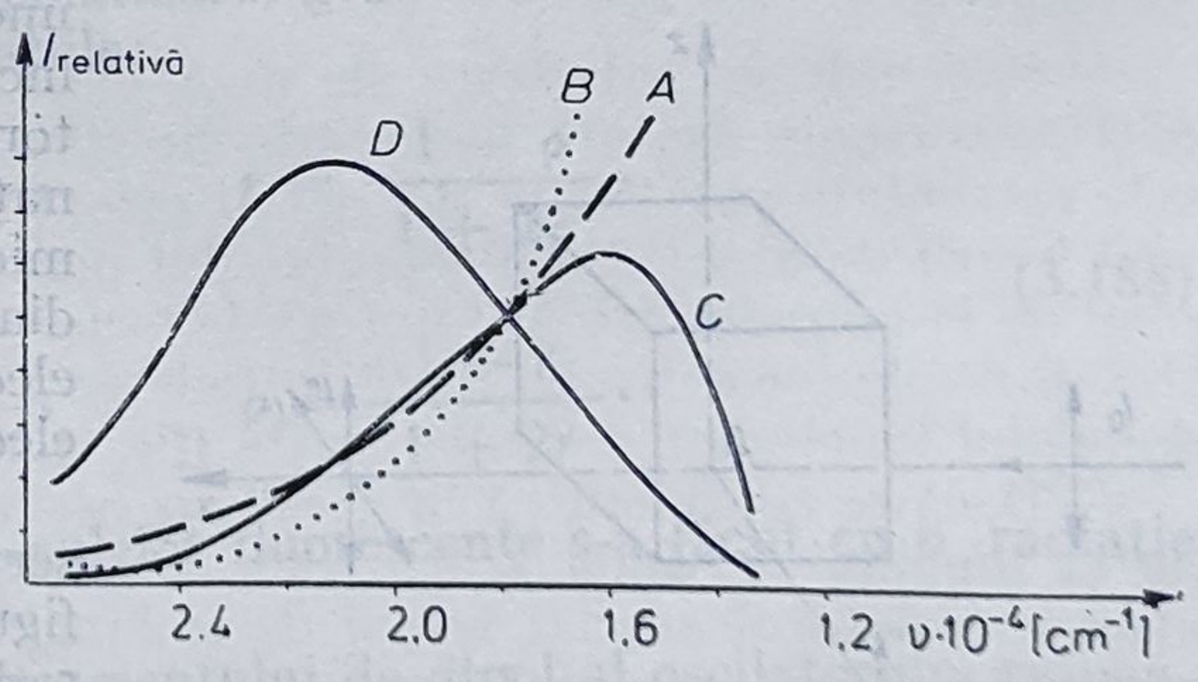


Fig. 3.43. — Determinarea curbei de sensibilitate pentru domeniul vizibil.

relației (3.184) se poate determina sensibilitatea spectrală a instalației pentru tot domeniul spectral în care se întinde banda de fluorescență considerată.

Cînd se recurge la metoda descrisă mai sus este necesară asigurarea că substanța standard nu conține și alte impurități fluorescente. Este nevoie, de asemenea, să fie îndeplinite toate datele de calibrare în care a fost trasat spectrul substanței standard. Substanțele standard cel mai des folosite în acest scop sînt bisulfatul de chinină, solvit în acid sulfuric diluat (0,1 sau 1,0 normal) și antracenul. În cazul în care pentru substanțele standard este dată sensibilitatea spectrală calculată în numere de undă, atunci se poate afla, dacă este nevoie, sensibilitatea spectrală în funcție de lungimea de undă λ, folosind relația

$$S_\lambda = S_\nu \cdot \lambda^2.$$

În toate cazurile se impune înregistrarea spectrelor de fluorescență în asemenea condiții încît efectul de reabsorbție (absorbția radiației fluorescente chiar de către soluție) să fie minim.

Folosirea radiațiilor electromagnetice polarizate în metodele spectrale de studiu a proprietăților optice și a structurii diferitelor substanțe poate duce la creșterea considerabilă a volumului de informații pe care îl putem obține. O astfel de metodă se referă la studiul polarizării radiațiilor emise de diferite molecule. Cercetările spectrale referitoare la polarizarea radiațiilor emise de substanțele fluorescente permit să se obțină date suplimentare despre proprietățile tranzițiilor electronice, despre structura moleculelor, despre mecanismele de cedare a energiei absorbite, despre interacțiunile dintre molecula aflată într-o stare electronică excitată și moleculele mediului ce o înconjoară etc.

Majoritatea moleculelor fluorescente sînt anizotrope din punct de vedere optic. În plus există multe procedee de transformare a acestor molecule în niște sisteme anizotrope de emisie de radiații (ex. înglobarea moleculelor în cristale anizotrope, înglobarea lor în pelicule de polimer, orientarea moleculelor în cîmpuri cristaline etc.). În cazul cînd avem soluții omogene, izotrope, o distribuție anizotropă a centrilor fluorescenți se poate obține pe calea excitării sistemelor fluorescente cu radiații electromagnetice polarizate sau chiar cu radiații electromagnetice naturale.

Am stabilit deja că procesele de absorbție și emisie de radiație de către molecule sînt legate de oscilațiile sarcinilor electrice din moleculă sub acțiunea cîmpului electric a radiațiilor incidente. Oscilațiile acestor oscilatori se fac după direcții determinate. În cazul moleculelor poliatomice drept centri de emisie de radiație pot fi considerați dipolii electrici, asociați fiecărei tranziții electronice.

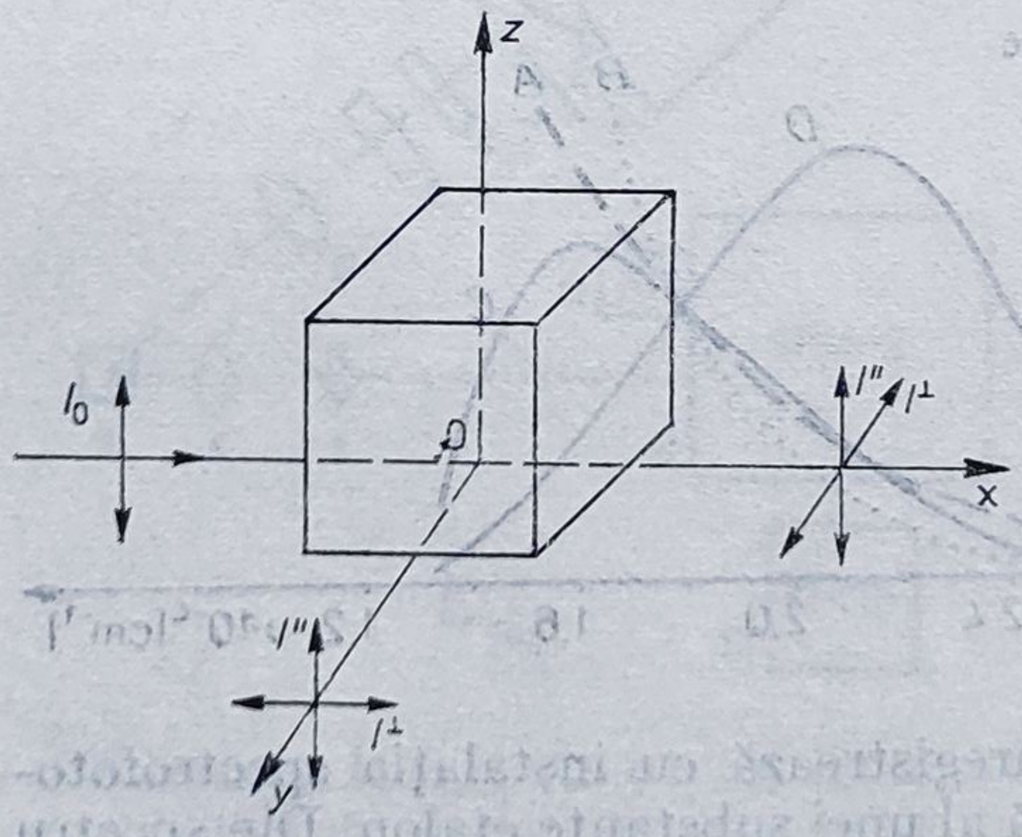


Fig. 3.44. — Schema de excitare și observare a polarizării radiației fluorescente.

Condițiile de excitare și de observare a fluorescenței sînt date în figura 3.44. Excitarea se face cu o radiație electromagnetică liniar polarizată, vectorul cîmp electric oscilînd în planul zox. Probabilitate mai mare de excitare, în cazul cînd avem o soluție izotropă (solvent+substanța

de cercetat), o au moleculele a căror moment de dipol are o orientare apropiată de cea a vectorului cîmp electric din unda electromagnetică excitatoare. Dacă această anizotropie se menține pe toată durata timpului de viață a stării electronice excitate ($\sim 10^{-8}$ s), atunci radiația emisă va fi într-o măsură oarecare polarizată.

Măsurarea gradului de polarizare a radiației fluorescente se face de obicei după o direcție care face un unghi drept cu direcția radiației excitatoare. În cele mai multe cazuri se măsoară intensitatea radiației după o direcție paralelă cu direcția de oscilație a vectorului cîmp electric al radiației excitatoare, $I^{\parallel}$ și intensitatea după o direcție perpendiculară $I^{\perp}$.

Pentru descrierea cantitativă a polarizării radiațiilor fluorescente se folosesc următoarele mărimi:

a) *Raportul de polarizare.* Acest raport este definit ca fiind egal cu

$$V = I^{\parallel}/I^{\perp}. \tag{3.185}$$

Mărimea inversă a raportului de polarizare se notează cu $\rho = I^{\perp}/I^{\parallel}$ și se numește grad de depolarizare.

b) *Gradul de polarizare, P,* este o caracteristică foarte des folosită pentru descrierea cantitativă a polarizării radiației fluorescente și se definește astfel

$$P = (I^{\parallel} - I^{\perp})/(I^{\parallel} + I^{\perp}). \tag{3.186}$$

Teoretic se poate arăta că gradul de polarizare a radiației fluorescente emise de un sistem de oscilatori distribuiți haotic în spațiu, este egal cu 50%. În condiții reale această valoare nu a fost obținută niciodată. Dacă oscilatorii considerați sînt orientați reciproc perpendiculari valoarea maximă a gradului de polarizare este egală cu 33%.

c) Anizotropia de emisie este definită în felul următor:

$$r = \frac{I^{\parallel} - I^{\perp}}{I^{\parallel} + 2I^{\perp}} = \frac{I^{\parallel} - I^{\perp}}{I}, \tag{3.187}$$

unde $I = I^{\parallel} + 2I^{\perp}$. Se observă că sînt trei componente ale intensității radiației emise. Această mărime ușurează destul de mult calculele ce intervin în teoria polarizării radiației fluorescente.

Legătura dintre gradul de polarizare, gradul de depolarizare și anizotropia de emisie este dată de relațiile:

$$r = \frac{2P}{3 - P}, \quad r = \frac{1 - \rho}{1 + 2\rho},$$
$$P = \frac{3r}{2 + r}, \quad \rho = \frac{1 - r}{1 + 2r}. \tag{3.188}$$

S-a admis că excitarea moleculelor fluorescente s-a făcut cu o radiație electromagnetică liniar polarizată.

Dacă se admite că direcția momentului de dipol al oscilatorului responsabil de actul de absorbție coincide cu direcția oscilatorului asociat procesului de emisie, atunci valoarea limită pentru anizotropia de emisie este de + 40%, iar în cazul cînd oscilatorii considerați sînt reciproc perpendiculari $r = -20\%$.

3.2.6. LEGĂTURA DINTRE SPECTRELE DE POLARIZARE, SPECTRELE DE ABSORBȚIE ȘI STRUCTURA MOLECULEI

Experimental s-a constatat că gradul de polarizare a radiațiilor fluorescente emise de o serie de coloranți depinde de lungimea de undă a radiației excitatoare. Această dependență duce la micșorarea gradului de polarizare, iar în unele cazuri, în domeniul ultraviolet apropiat își schimbă semnul, devenind negativ. Aceste schimbări sînt determinate de faptul că orientările oscilatorilor asociați actului de emisie și absorbție sînt diferite. Dependența gradului de polarizare a radiațiilor fluorescente în funcție de lungimea de undă a radiației excitatoare poartă denumirea de spectru de polarizare. Întrucît spectrele de polarizare exprimă anizotropia de absorbție a moleculelor, ele vor fi strîns legate de spectrele de absorbție ale moleculelor și pot suferi modificări esențiale atunci cînd se trece de la o structură moleculară la alta.

Se cunoaște că spectrul de fluorescență al unei substanțe nu depinde de frecvența radiației electromagnetice excitatoare. Acest lucru indică faptul că molecula excitată revine în starea de bază cu emisie de radiație, tranziția avînd loc de pe același nivel energetic superior. De asemenea, se poate trage concluzia că emisia este condiționată de unul și același oscilator elementar. Pe de altă parte, compararea spectrelor de polarizare a fluorescenței cu spectrele de absorbție arată că fiecărei benzi separate din spectrul de absorbție îi corespunde o anumită valoare a gradului de polarizare, adică fiecărei tranziții electronice îi corespunde un oscilator. Cele afirmate se reflectă foarte bine în spectrele unor coloranți ca: acridine, fluoresceină, eozină etc.

Una din caracteristicile generale ale spectrelor de polarizare este următoarea. În limitele benzii de absorbție dispre lungimi de undă mari gradul de polarizare se micșorează treptat spre lungimi de undă mici apoi scade brusc, iar uneori poate lua chiar valori negative, apoi din nou crește, iar în jur de 250 nm capătă din nou o valoare maximă. Acest caracter al spectrului de polarizare este determinat de faptul că în astfel de compuși oscilatorii asociați benzilor de absorbție, dispre lungimi de undă mari și a benzii din ultraviolet, au direcții paralele sau aproape paralele. În cazul unor coloranți cu structuri moleculare simetrice, de exemplu, sistemele de legături conjugate ce au la capete două grupări auxocrome, distribuția densității electronice la una sau la alta din grupările auxocrome este aceeași (are aceeași probabilitate). În acest caz oscilatorul asociat benzii de absorbție dinspre lungimi de undă mari se consideră orientat de la o grupare auxocromă la cealaltă.

Spectrele de polarizare ale unor derivați de acridină, care posedă grupări auxocrome așezate nesimetric în structura moleculei, sînt altfel decît cele prezentate pînă acum. La acești coloranți, gradul de polarizare în domeniul benzii de absorbție dinspre vizibil posedă valori pozitive mari, iar începînd de la aproximativ 350 nm scade brusc, trece în domeniul valorilor negative și rămîne negativ pe toată întinderea benzii electronice de absorbție din domeniul lungimilor de undă scurte (fig. 3.45).

Dacă se consideră că în acest caz oscilatorul asociat benzii de absorbție de la lungimi de undă scurte este orientat de-a lungul inelelor benzenice atunci oscilatorul asociat benzii de la lungimi de undă mari va fi orientat perpendicular pe primul. Direcția celui de al doilea oscilator este determinată de poziția auxocromului.

În soluții lichide coloranții de tipul fuxinei nu sînt fluorescenți. Aceasta se datorește faptului că structura acestor compuși permite o rotație în jurul

lanțului de legături conjugate. În soluții solide această rotație este exclusă, iar coloranții de această dată posedă o fluorescență destul de puternică. Gradul de polarizare a fluorescenței pentru astfel de compuși în soluții solide, compuși care posedă trei grupări auxocrome, se manifestă rapid în limitele benzii de absorbție dinspre vizibil și ia chiar valori negative atunci cînd fluorescența este excitată cu radiații din domeniul lungimilor de undă scurte.

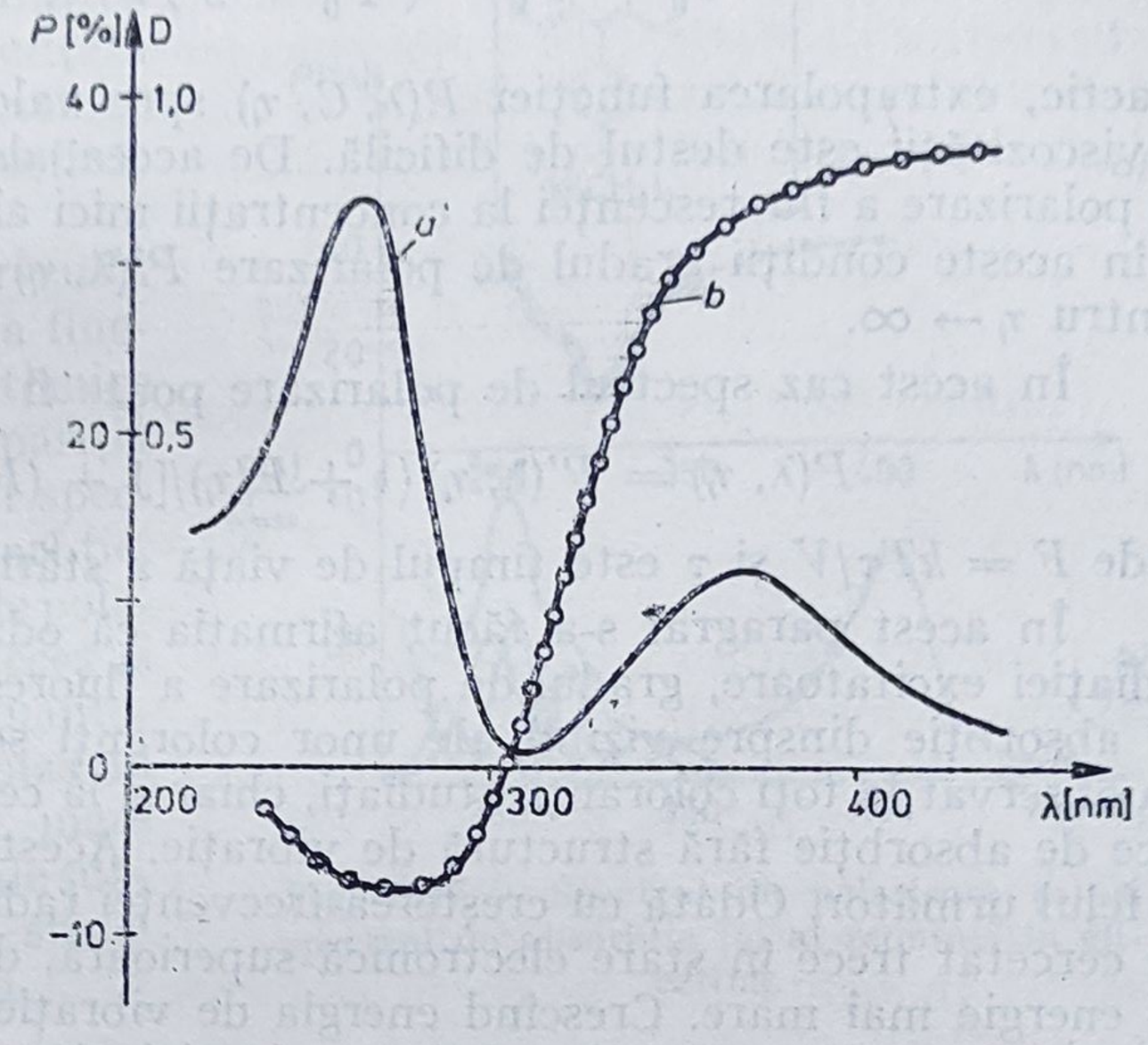


Fig. 3.45. — Spectrele de absorbție (*a*) și de polarizare (*b*) ale 3,6-diacetilamino-N-metilftalimidei solvită în glicerină.

Spectrul de polarizare a substanțelor fluorescente poate să sufere schimbări esențiale odată cu modificarea concentrației ionilor pozitivi în soluții. Acest fenomen poate fi explicat dacă se ia în considerare faptul că configurația electronică a ionului colorantului de cercetat se deosebește net de configurația colorantului considerat, nedisociat. Analiza simultană a spectrelor de polarizare a fluorescenței și a spectrelor de absorbție permite stabilirea exactă a factorilor implicați în tranzițiile electronice ale stărilor sistemelor fluorescente studiate.

Au fost studiate destul de amănunțit spectrele de absorbție și de polarizare a fluorescenței a unor derivați de acridină, în care gruparea amino a ocupat diverse poziții în structura moleculară a acridinei. Drept rezultat, atribuirea benzilor electronice s-a făcut în conformitate cu clasificarea propusă de Platt.

Spectrele de polarizare a fluorescenței se măsoară pentru soluții cu proprietăți bine stabilite: η este viscozitatea soluției iar C — concentrația substanței fluorescente. Valorile experimentale ale gradului de polarizare se deosebesc de cele obținute pe cale teoretică. Încercarea de modelare a procesului de emitere a radiațiilor fluorescente folosind aproximația oscilatorului liniar este motivată doar pentru valori ale gradului de polarizare cuprinse între $+ 0{,}50\%$ și $- 0{,}33\%$. De aceea în calitate de spectru adevărat de polarizare a fluorescenței nu trebuie să se ia funcția $P(\lambda, C, \eta)$ ci o funcție limită de forma

$$P_0(\lambda) = \lim_{\substack{C \to 0 \\ \eta \to \infty}} P(\lambda, C, \eta), \tag{3.189}$$

care ar trebui să redea cu mai multă exactitate legătura dintre spectrul de absorbție și spectrul de polarizare a fluorescenței în cazul moleculei luate

în studiu. Pentru găsirea valorii numerice a funcției $P_0(\lambda)$, avînd din datele experimentale spectrele de polarizare $P(\lambda, C, \eta)$, în primă aproximație, ne putem folosi de efectul de depolarizare a fluorescenței prin concentrație, adică

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right)\frac{kT}{\eta \cdot V}\tau + AC. \qquad (3.190)$$

Practic, extrapolarea funcției $P(\lambda, C, \eta)$ spre valori limită ale concentrației și viscozității este destul de dificilă. De aceea, de obicei, se obțin spectrele de polarizare a fluorescenței la concentrații mici ale substanțelor fluorescente și în aceste condiții gradul de polarizare $P'(\lambda, \eta)$ se poate extrapola numai pentru $\eta \to \infty$.

În acest caz spectrul de polarizare poate fi descris de funcția

$$P(\lambda, \eta) = P'(\lambda, \eta)(1 + F/\eta)/[1 + (F/\eta)P'(\lambda, \eta)], \qquad (3.191)$$

unde $F = kT\tau/V$ și τ este timpul de viață a stării excitate.

În acest paragraf s-a făcut afirmația că odată cu creșterea frecvenței radiației excitatoare, gradul de polarizare a fluorescenței în limitele benzilor de absorbție dinspre vizibil ale unor coloranți se micșorează. Acest lucru s-a observat la toți coloranții studiați, chiar și la cei care posedă benzi electronice de absorbție fără structură de vibrație. Acest fenomen poate fi explicat în felul următor. Odată cu creșterea frecvenței radiației excitatoare, molecula de cercetat trece în stare electronică superioară, dar pe un nivel de vibrație de energie mai mare. Crescînd energia de vibrație, putem presupune că are loc o deformație mai puternică a moleculei. Acest lucru duce la faptul că oscilatorul asociat tranziției însoțită de fluorescență, nu mai are o direcție bine determinată și în consecință gradul de polarizare a fluorescenței se micșorează.

De asemenea s-a observat că modificarea gradului de polarizare în limitele benzii de absorbție dinspre vizibil a coloranților este liniară. Totuși în cazul unor compuși din clasa acridinei (tripoflavină, aurofosfină, reonină A), între gradul de polarizare a fluorescenței și lungimea de undă a radiației excitatoare, pe intervalul spectral determinat de banda de absorbție, s-a obținut o dependență în trepte, adică a fost pusă în evidență o structură fină a spectrului de polarizare a fluoresceinei (fig. 3.46). Această structură

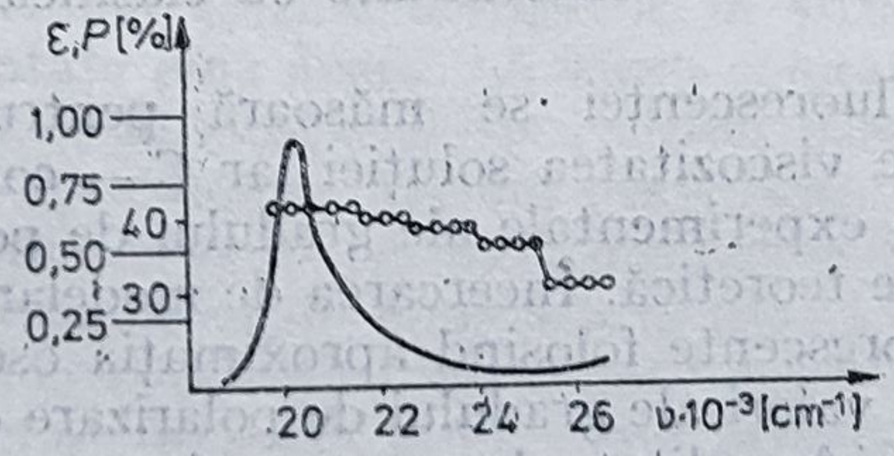


Fig. 3.46.—Funcția $P(\nu_{abs})$ pentru banda electronică dinspre vizibil a fluoresceinei solvită în glicerină.

aspectrului de polarizare este legată de prezența în banda electronică de absorbție a unor benzi de oscilație. În aceste condiții rezultă că gradul de polarizare se modifică pe intervalul spectral al benzii electronice de absorbție, dar rămîne constant pe intervalul spectral acoperit de o bandă de oscilație.

În cazul cînd se respectă legea simetriei în oglindă între spectrele electronice de absorbție și fluorescență, ar trebui să obținem un spectru de pola-

rizare a fluorescenței cu structură și pe intervalul spectral al benzii de fluorescență.

Studiul spectrelor de polarizare a fluorescenței în cazul unor derivați de acridină a arătat că gradul de polarizare pe domeniul spectral al benzii de absorbție de la lungimi de undă scurte suferă de asemenea o modificare în trepte (fig. 3.47 *a*), deși banda de absorbție de la lungimi de undă scurte are o structură de oscilație foarte puțin pronunțată (fig. 3.47 *b*). Rezultate analoge s-au obținut pentru aurofosfină, reonină A și tripoflavină.

Din cele prezentate, rezultă că spectrele de polarizare a fluorescenței ale moleculei poliatomice sînt mai sensibile la apariția structurii de oscilație decît spectrele electronice de absorbție. Din acest motiv spectrele de polarizare pot fi folosite cu succes și în cercetările teoretice cuantomecanice, deoarece pot furniza un volum de informații mai mare despre proprietățile optice ale substanței date, cît și despre structura moleculară a acesteia.

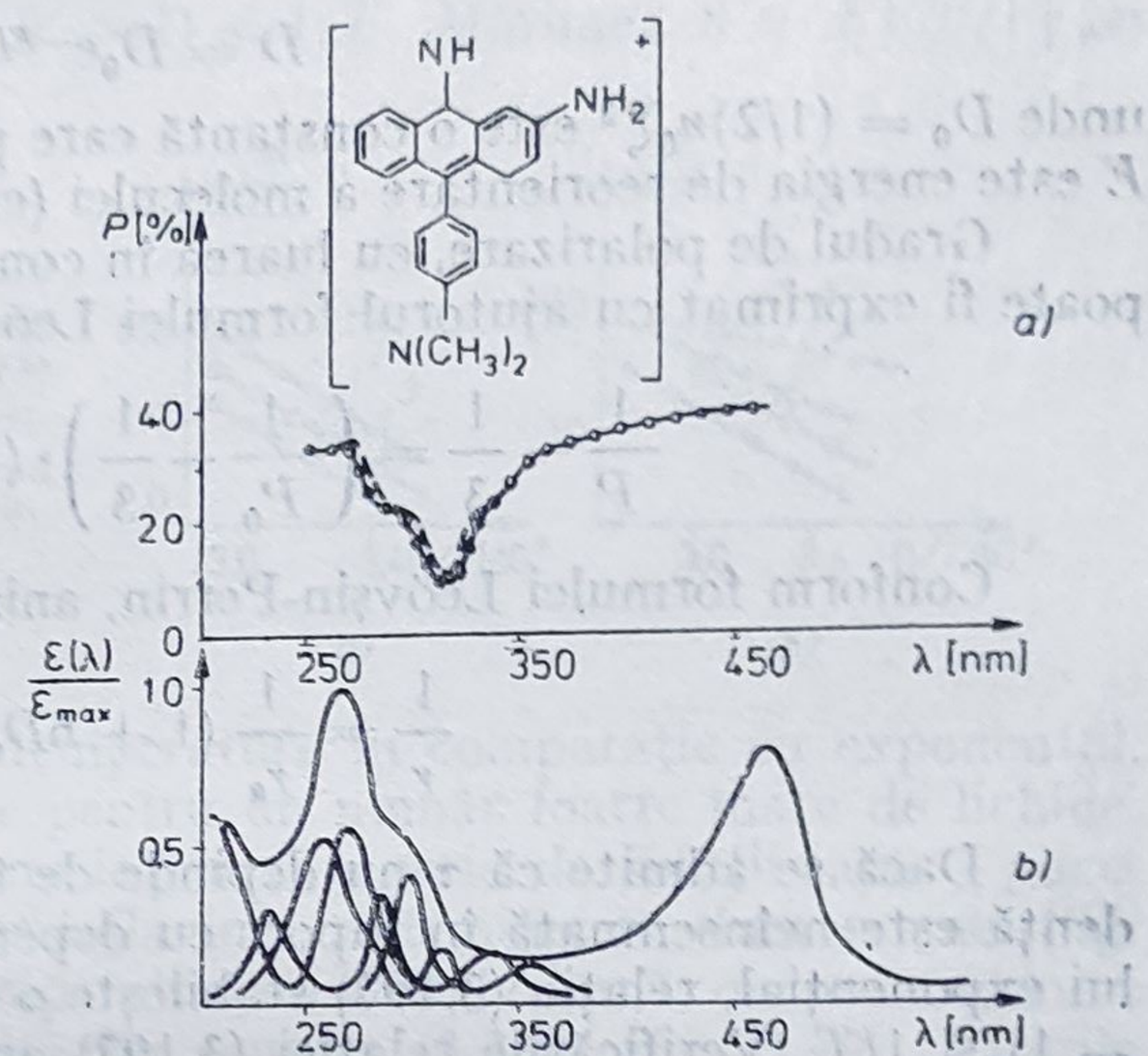


Fig. 3.47. — Spectrul de polarizare (*a*) și spectrul de absorbție (*b*) al reoninei în glicerină.

3.2.7. DETERMINAREA UNOR PARAMETRI AI MOLECULEI SOLVENTULUI PRIN METODA STUDIERII DEPOLARIZĂRII DE ROTAȚIE A FLUORESCENȚEI MOLECULEI SOLVITE

Cercetarea fenomenului de depolarizare de rotație a fluorescenței unor substanțe în diferiți solvenți permite determinarea unor parametri structurali al moleculelor de solvent.

Este cunoscut că moleculele în soluții lichide execută oscilații neregulate în jurul poziției de echilibru, iar după anumite intervale de timp își pot modifica starea de echilibru. Frecvența acestor modificări a echilibrului de orientare depinde de temperatura soluției, iar probabilitatea de schimbare este proporțională cu exp $(-E/kT)$.

Numărul de molecule care își schimbă echilibrul de orientare în unitate de timp este dat de relația

$$n = n_0 e^{-E/kT}, \tag{3.192}$$

iar într-un timp oarecare t, acest număr va fi $N = nt$. Dacă se notează cu $\overline{\zeta^2}$ valoarea medie patratică a unghiului cu care se rotește molecula la o singură schimbare a stării de echilibru, atunci după N schimbări, unghiul va deveni egal cu

$$\overline{\varphi^2} = N\overline{\zeta^2} = nt\overline{\zeta^2}. \tag{3.193}$$

În conformitate cu teoria rotațiilor moleculelor rigide într-un solvent lichid, valoarea medie patratică, $\overline{\varphi}^2$, poate fi scrisă sub forma

$$\overline{\varphi}^2 = 2Dt, \tag{3.194}$$

unde D este coeficientul de difuzie. Din relațiile (3.193) și (3.194) se obține

$$D = D_0 e^{-E/kT}, \tag{3.195}$$

unde $D_0 = (1/2)n_0\overline{\zeta}^2$ este o constantă care practic nu depinde de temperatură; E este energia de reorientare a moleculei (energia de activare).

Gradul de polarizare, cu luarea în considerare a coeficientului de difuzie, poate fi exprimat cu ajutorul formulei Leövșin-Perrin astfel

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \cdot (1 + 6D_0\tau e^{-E/kT}). \tag{3.196}$$

Conform formulei Leövșin-Perrin, anizotropia de emisie devine

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0}(1 + 6D_0\tau e^{-E/kT}). \tag{3.197}$$

Dacă se admite că τ nu depinde de temperatură sau că această dependență este neînsemnată în raport cu dependența de temperatură a termenului exponențial, relația (3.197) stabilește o dependență liniară între lg $(r_0/r - 1)$ și $1/T$. Verificările relației (3.197) au arătat o bună concordanță între datele teoretice și cele experimentale (fig. 3.48).

Dacă se cunoaște valoarea limită a anizotropiei de emisie, r_0, din graficul prezentat în figura 3.48 se poate afla energia de activare. Pentru fluoresceină solvită în glicerină s-a găsit $E = 8{,}93$ kcal/mol.

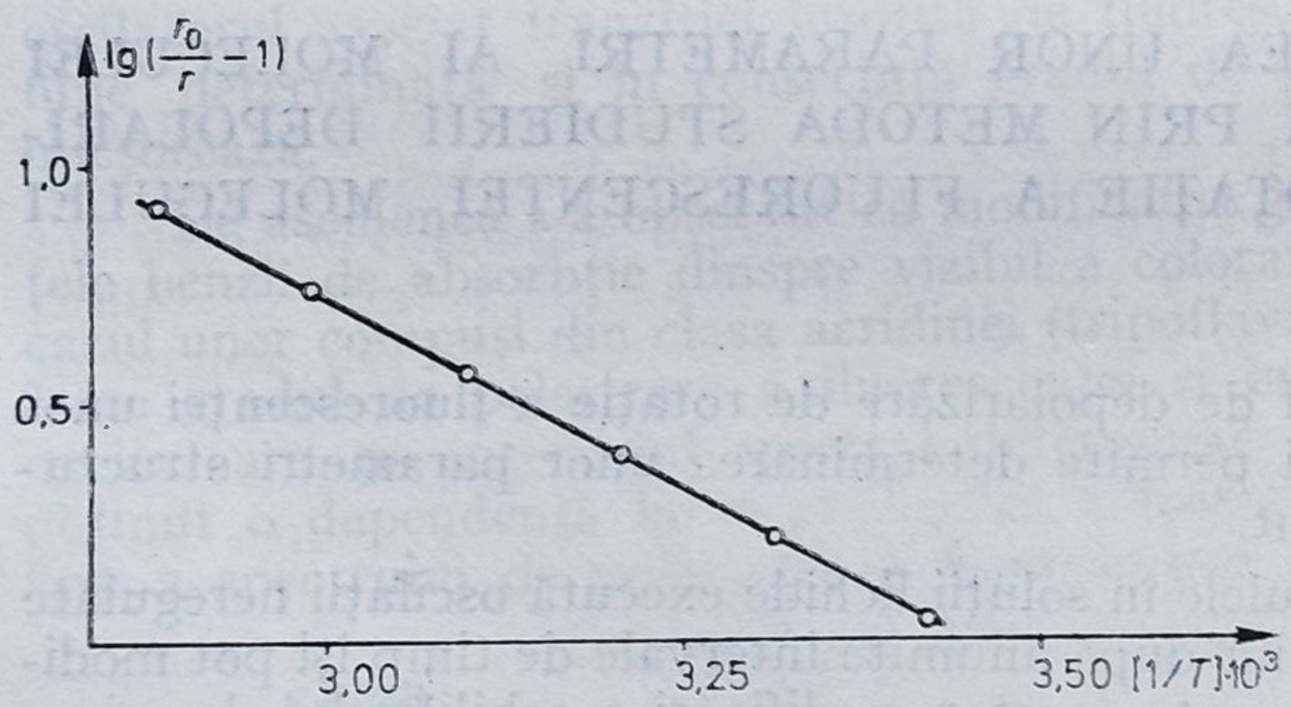


Fig. 3.48. — Dependența anizotropiei de emisie a fluoresceinei solvită în glicerină în funcție de temperatură.

În conformitate cu teoria stării lichide, coeficientul de viscozitate η poate fi scris sub forma

$$\eta = \frac{kT\sqrt{2m}}{eV_s^{2/3}} \exp\left(-\frac{\gamma V_0}{V_f} + \frac{E}{kT}\right), \tag{3.198}$$

unde V_s este volumul moleculei considerate, V_f — volumul molecular liber, V_0 — volumul moleculelor de solvent de învelire ($V_f = V_s - V_0$), m — masa moleculei, γ — coeficient numeric $1/2 < \gamma < 1$. Înlocuind expresia (3.198) în formula pentru depolarizarea de rotație (3.199)

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0}\left(1 + \frac{kT}{\eta V}\tau\right), \tag{3.199}$$

găsim

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0}\left\{1 + \frac{EV_s}{V\sqrt{2m}} \exp\left[-\left(\frac{\gamma V_0}{V_f} + \frac{E}{kT}\right)\right]\right\}. \qquad (3.200)$$

Dacă se admite că V_f nu depinde de temperatură, atunci ecuația (3.200) dă o dependență liniară între $\lg(r_0/r - 1)$ și $1/T$. Mărimea $A = EV_s^{2/3}/V\sqrt{2m}$

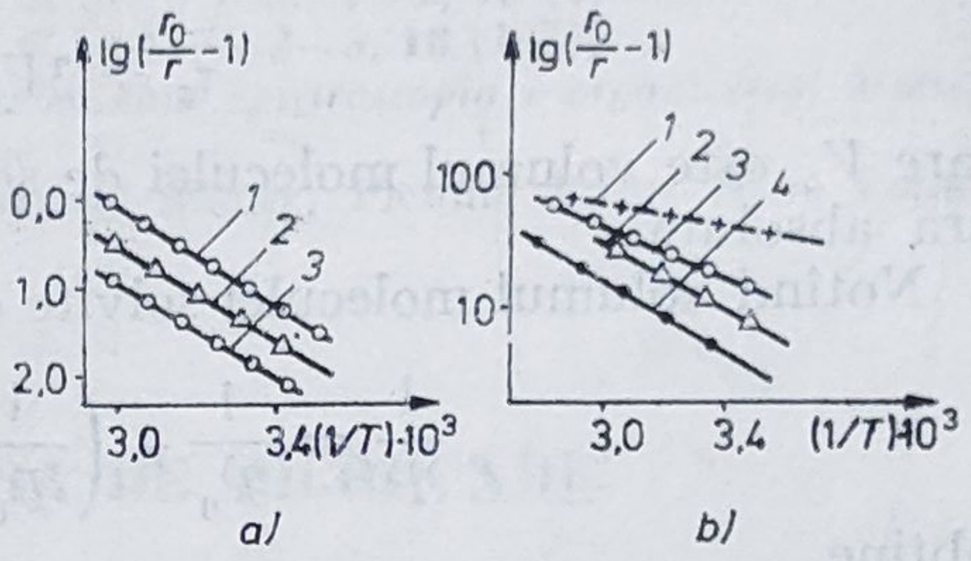


Fig. 3.49. — Dependența anizotropiei de emisie în funcție de $1/T$: *a*-tripoflavină (*1*), fluoresceină (*2*) și rodamină B (*3*) în soluție de glicerină și apă; *b* — acriflavină în: etilenglicol (*1*), *n* — octanol (*2*), ciclohexanol (*3*) și glicerină (*4*).

are o dependență foarte mică de temperatură în comparație cu exponentul. Condițiile menționate sînt valabile pentru un număr foarte mare de lichide.

Măsurătorile anizotropiei de emisie pentru o serie de soluții (apă + glicerină) ale acriflavinei (fig. 3.49 *b*) tripoflavinei, rodaminei B, fluoresceinei (fig. 3.49 *a*) etc. (în alcooli) la diferite temperaturi au arătat o bună concordanță între datele experimentale și cele ce rezultă din ecuația (3.200) (fig. 3.49). Valorile energiilor de activare calculate cu ajutorul metodei descrise mai sus, pentru o serie de coloranți, concordă foarte bine cu rezultatele ce s-au obținut din măsurători de viscozitate. Din datele prezentate în tabelul 3.17 se observă că valorile energiilor de activare pentru același colorant, solvit în diferiți solvenți, sînt diferite. Acest lucru arată că ecuația Leövșin-Perrin (3.197) poate fi

Tabelul 3.17

Energiile de activare ale unor coloranți în diferiți solvenți

Colorantul	*E*[kcal/mol]						
	Soluție de glicerină + apă	Glicerină	Ciclo-hexan	Etilen-glicol	Trifenil-glicol	*n*-Octanol	Acid oleic
Fluoresceină	11,1	8,9	10,6	—	—	—	—
Rodamina B	10,9	—	—	—	6,6	—	5,9
Tripoflavină	11,4	—	10,9	—	—	—	—
Acriflavină	—	7,7	7,5	2,4	—	5,3	—
Acridină oranj	—	6,8	9,3	3,3	—	6,1	—

aplicată în toate cazurile, iar ecuațiile (3.196) și (3.200) le putem considera ca variante ale formulei (3.199). Totuși ecuațiile (3.196) și (3.200) dau o legătură directă între gradul de polarizare a fluorescenței soluțiilor și volumele libere din teoria stării lichide. Astfel de măsurători permit, de asemenea, să se obțină informații despre interacțiunile ce au loc între molecula solvită și moleculele de solvent în timpul mișcării de rotație a moleculelor.

Se cunoaște că, gradul de depolarizare de rotație a fluorescenței moleculelor complexe solvite în diferiți solvenți depinde de raportul dintre timpul de stingere a luminescenței τ_f și durata de relaxare de rotație a moleculei

solvite τ_r. Deoarece momentul de dipol în stare excitată a moleculei fluorescente se deosebește de momentul de dipol al aceleeași molecule în starea de bază, la trecerea acesteia într-o stare electronică excitată are loc o reorientare a moleculelor de solvent ce înconjoară molecula solvită fluorescentă. Pe durata reorientării moleculelor de solvent are loc o mișcare de rotație executată atît de moleculele solvite, cît și de cele ale mediului.

Teoria lui Debye permite calcularea timpului de relaxare a moleculelor sferice de solvent cu ajutorul relației

$$\tau_\rho = 3V_\rho \eta / kT, \tag{3.201}$$

în care V_ρ este volumul moleculei de solvent, η — viscozitatea, T — temperatura absolută.

Notînd volumul moleculei solvite cu V_r și introducînd (3.201) în (3.202)

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right)\frac{kT}{V\eta}\tau, \tag{3.202}$$

se obține

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right)\cdot\left(1 + 3\frac{V_\rho}{V_r}\cdot\frac{\tau}{\tau_\rho}\right). \tag{3.203}$$

Relația (3.203) este valabilă în cazul cînd V_ρ este foarte mic în comparație cu V_r.

Din teoria influenței stingerii fluorescenței asupra depolarizării de rotație a acesteia se cunoaște că poate avea loc relația

$$F/F_0 = \tau/\tau_0, \tag{3.204}$$

în care F este randamentul cuantic în soluții care sting fluorescența și F_0 — în soluții care nu sting fluorescența; τ și τ_0 sînt timpii de viață corespunzători ai stărilor excitate. Dacă egalitatea (3.204) se îndeplinește, atunci relația (3.203) se poate scrie astfel

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right)\cdot\left(1 + 3\frac{V_\rho}{V_r}\cdot\frac{\tau_0}{\tau_\rho}\cdot\frac{F}{F_0}\right). \tag{3.205}$$

În cazul cînd funcția $1/P = f(F/F_0)$ este liniară, experimental se poate determina mărimea $V_\rho\tau_0/V_r\tau_\rho$, de unde se calculează timpul de relaxare a moleculelor de solvent τ_ρ. Din astfel de măsurători s-a găsit în cazul fluoresceinei solvite în apă și alcooli următorul timp de relaxare pentru moleculele de apă $\tau_\rho = 0{,}99 \cdot 10^{-11}$s. Timpul de relaxare pentru moleculele de etanol a fost găsit egal cu $20{,}3 \cdot 10^{-11}$s.

BIBLIOGRAFIE

1. Friș, S.E., *Opticeskie spectrî atomov*, Izd. Fiziko-matematiceskoi literaturî, Moskva, 1963.
2. Gherțberg, G., *Electronîe spectrî i strcenie mnogoatomnîh molecul*, Izd. Mir, Moskva, 1969.
3. Ioffe, B.V., Kosticov, R.R., Razin, V.V., *Fiziceskie metodî opredelenia stroenia organiceskih molecul*, Izd. Leningradskovo Universiteta, Leningrad, 1976.
4. Karniușin, V.N., Solouhin, R.I., *Macroscopiceskie i molecularnîe protesî laserah*, Atomizdat, Moskva, 1981.
5. Krugleak, I.A., Diadușa, G.G., Cuprievici, V.A., Podolscaia, L.M., Kagan, G.I., *Metodî rasciota electronoi structurî i spectrov molecul*, Izd. Naukova Dumka, Kiev, 1969.
6. Macomber, J.D., *The Dynamics of Spectroscopic Transitions*, John Wiley and Sons, New York, Sydney, Toronto, 1976.

7. Mataga, N., Kubota, T., *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, New Work, 1970.
8. McGlynn, S.P., Azumi, T., Kinoshita, M., *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentince-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
9. Perker, C.A., *Photoluminescence of Solutions*, Elsevir Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1968.
10. Strat, M., Disertația, Minsk, 1973.
11. Strat, M., Umbreiko, D.S., Hohvratovici, N.N., J.P.S., *1—2*, **19** (1973).
12. Strat, M., Kazacenko, L.P., Umbreiko, D.S., J.P.S., *2—3*, **18** (1973).
13. Stern, E., Timmons, K., *Electronaia absorbțicnaia spectroscopia v organicescoi himii*, Izd. Mir, Moskva, 1974.
14. * * * *Theory of Light Scattering in Condensed Matter*, Plenum Press, New York, 1976

3.3. SPECTROSCOPIA DE MICROUNDE

3.3.1. MIȘCAREA DE ROTAȚIE A MOLECULELOR ÎN STARE DE GAZ. CORELAȚII STRUCTURALE

În capitolul 3.1 au fost prezentate și discutate principalele legități ale spectrelor moleculare de rotație pură. Au fost, de asemenea, analizate metodele de determinare a unor parametri structurali pe baza spectrelor de rotație pură care apar în domeniul infraroșu îndepărtat. Astfel, s-a stabilit că se poate afla valoarea exactă a distanței internucleare de echilibru dacă se cunoaște frecvența de rotație ν, valoarea numărului cuantic de rotație j și momentul de inerție I.

În cele ce urmează se vor prezenta unele noțiuni și tehnici experimentale folosite în spectroscopia de microunde.

Spectrele celor mai multe gaze sînt asociate cu mișcarea de rotație a moleculelor. Legat de aceasta să analizăm și interacțiunea dintre momentul de dipol al unei molecule cu un cîmp electric de radiofrecvență. Ținînd cont de cele prezentate în paragraful 3.1.2, frecvența unei linii

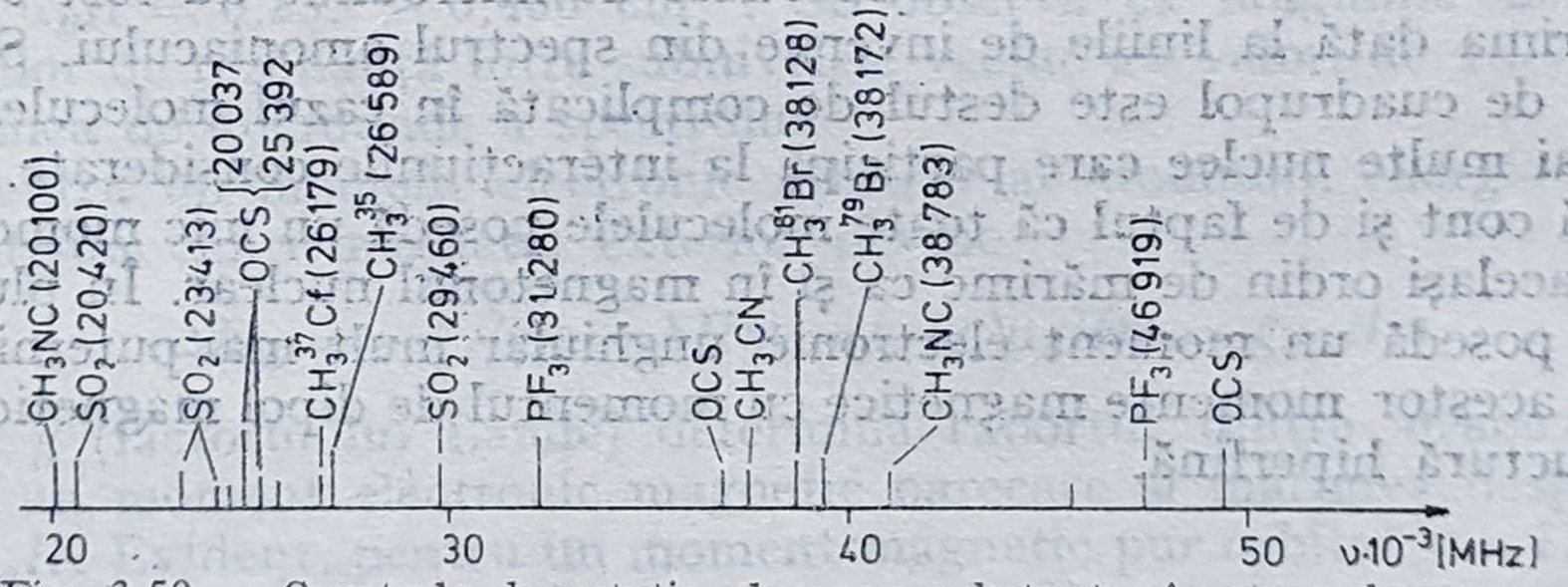


Fig. 3.50. — Spectrele de rotație ale unor substanțe în stare de gaz sau vapori.

de rotație care apare în urma trecerii moleculei din starea de energie E_k în starea de energie inferioară E_j, va fi egală cu

$$\nu = (E_k - E_j)/h = 2B(j+1).$$

În figura 3.50 sînt arătate valorile frecvențelor din spectrele de absorbție ale unor gaze moleculare. Se observă că prin măsurători de

microunde au putut fi determinați parametrii de structură ai unor molecule destul de complicate.

Luînd în considerare coordonatele tuturor nucleelor, pentru orice moleculă neplană, față de centru de masă, putem obține și alte structuri de echilibru. Un exemplu clasic este molecula de amoniac ($N^{14}H_3$), în care atomul de azot poate să ocupe două poziții în raport cu atomii de hidrogen (fig. 3.51). Calculele cuantice arată că cele două stări au o probabilitate finită și că tranziția dintr-o stare în alta a atomului de azot poate fi explicată dacă se admite că se realizează prin efect tunel. Funcția de undă totală va fi dată de o combinație liniară a valorilor care corespund pentru cele două stări ale atomului de azot, și prin urmare nivelele de rotație vor fi despicate în perechi de nivele. O radiație de frecvență potrivită poate să conducă nu la realizarea unei inversii a configurației nucleelor, ci la realizarea unei tranziții între cele două stări energetice. Frecvențele corespunzătoare celor două stări sînt egale cu 24 GHz pentru starea de bază și 1 095 GHz pentru prima stare excitată. Spectrul de microunde al amoniacului prezintă și o structură fină datorată diferitelor stări de rotație în care se pot găsi moleculele. În momentul de față au fost măsurate foarte multe componente ale spectrului de rotație.

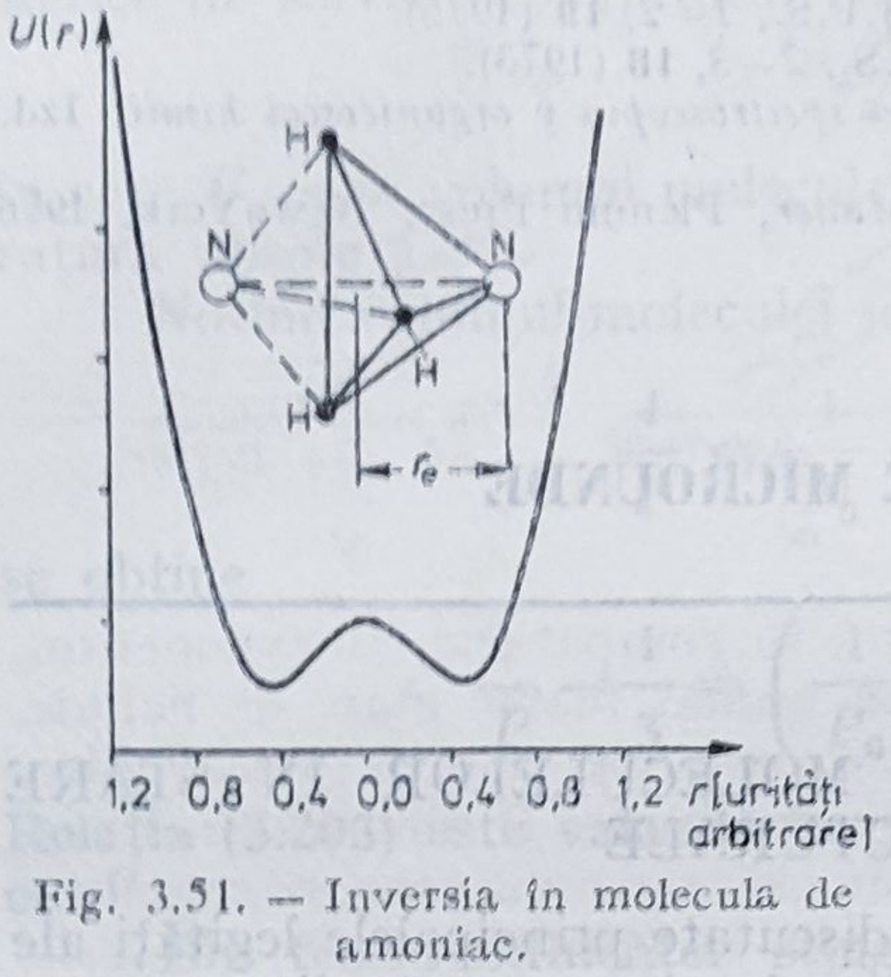


Fig. 3.51. — Inversia în molecula de amoniac.

Alt tip de mișcare frînată este rotația unei părți a unei molecule în raport cu restul moleculei. Astfel de rotații pot executa atomul de hidrogen atașat oxigenului din molecula de metanol (CH_3OH) și gruparea metil din molecula CH_3CF_3. Hidrogenul și metilul din moleculele menționate se pot găsi în trei poziții de energii egale.

În spectrele de microunde apare și structura hiperfină a liniilor de rotație datorată interacțiunii dintre spinul nuclear ($\boldsymbol{I}$) și mișcarea de rotație ($\boldsymbol{J}$). Efectele de cuadrupol nuclear în spectrele de microunde au fost observate pentru prima dată la liniile de inversie din spectrul amoniacului. Structura hiperfină de cuadrupol este destul de complicată în cazul moleculelor unde există mai multe nuclee care participă la interacțiunile considerate. Trebuie să se țină cont și de faptul că toate moleculele posedă un mic moment magnetic de același ordin de mărime ca și în magnetonul nuclear. În plus, unele molecule posedă un moment electronic unghiular mult mai puternic. Interacțiunea acestor momente magnetice cu momentul de dipol magnetic nuclear dă o structură hiperfină.

3.3.2. CARACTERISTICILE GENERALE ALE EFECTELOR ZEEMAN ȘI STARK

În prezența unui cîmp magnetic nivelele de energie degenerate ale atomului se despică în subnivele nedegenerate. Fenomenul de despicare a liniilor spectrale și a nivelelor de energie în cîmp magnetic poartă denumirea de *efect Zeeman*. Efectul a fost explicat la început de către Lorentz prin luarea în considerare a scindării frecvenței de vibrație a electronului legat elastic

din atom, și apoi pe baza teoriei lui Bohr, fenomenul fiind interpretat în mod natural ca rezultat al despicării nivelelor de energie.

Dacă se trimite o radiație a cărei frecvență este egală cu frecvența tranzițiilor forțate, permise, dintre subnivelele Zeeman ale unui nivel dat de energie, atunci are loc fenomenul de rezonanță magnetică. Frecvențele tranzițiilor dintre subnivelele Zeeman se situează în domeniul radiofrecvențelor și sînt studiate prin metode radiospectroscopice. Fenomenul a fost observat pentru prima dată de către Rabi, în 1938, în fascicule moleculare.

Efectul Zeeman se datorește faptului că momentele magnetice se pot orienta în moduri diferite față de cîmpul magnetic.

Energia suplimentară într-un cîmp magnetic exterior $\boldsymbol{H}$ a oricărui sistem atomic care posedă un moment magnetic $\boldsymbol{\mu}$ se poate scrie sub forma

$$\Delta E_m = -(\boldsymbol{\mu H}) = -\mu_z H = -\gamma \hbar m H, \tag{3.206}$$

unde γ este raportul giromagnetic, iar $m = m_j$ capătă $2j + 1$ valori. Prin urmare formula (3.206) dă despicarea nivelului inițial în $2j + 1$ subnivele echidistante pentru cele mai mici valori întregi și semiîntregi ale lui j.

Dacă se ia în considerație momentul pur orbital, relația (3.206) devine

$$\Delta E_m = -\gamma_l \hbar H m = (e\hbar/2m_e c) H m = \mu_B H m, \tag{3.207}$$

unde μ_B este magnetonul lui Bohr-Procopiu. Se cunoaște că magnetonul lui Bohr-Procopiu reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea momentelor magnetice electronice. Întrucît subnivelele Zeeman cu valori consecutive ale lui m se găsesc la distanțe $\mu_B H$, putem prin analogie considera, că mărimea $\mu_B H$ reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea despicării nivelelor de energie ale atomilor aflați în cîmp magnetic. Valoarea $\mu_B H$ este denumită frecvent mărimea despicării normale.

Numai pentru momentul magnetic de spin vom avea

$$\Delta E_m = -\gamma_s \hbar H m = (e\hbar/m_e c) H m = 2\mu_B H m. \tag{3.208}$$

Se observă că în acest caz distanța dintre subnivelele vecine este egală cu $2\mu_B H$, adică cu dublul despicării normale.

În cazul rezonanței magnetice electronice se utilizează cîmpuri de aproximativ 5 000 ÷ 10 000 gauss, ceea ce corespunde pentru mărimea despicării, $\mu_B H = 0{,}233 \div 0{,}466$ cm^{-1}. Se observă că lungimile de undă ale tranzițiilor de rezonanță între subnivelele vecine au valori de $4 \div 7$ cm și cad în regiunea de microunde a spectrului.

Pentru un moment electronic arbitrar al atomului, energia suplimentară într-un cîmp magnetic exterior devine

$$\Delta E_m = -(\gamma/\gamma_l) \cdot \gamma_l \hbar H m = (\gamma/\gamma_l) \mu_B H m = g \mu_B H m, \tag{3.209}$$

în care g (factorul lui Landé) determină raportul dintre despicarea $g\mu_B H$ pentru un moment electronic magnetic oarecare și mărimea despicării normale $\mu_B H$. Evident, pentru un moment magnetic pur orbital $g = 1$, iar numai pentru un moment magnetic de spin $g = 2$. Pentru un moment magnetic electronic care reprezintă suma momentelor orbital și de spin, g poate lua valori de la fracțiuni ale unității pînă la cîteva unități, ceea ce depinde de numărul momentelor componente și de tipul de cuplaj.

Pentru tranziții între nivele E_i și E_j suficient de îndepărtate pentru care este îndeplinită condiția

$$\mu_B H \ll |E_i - E_j| \tag{3.210}$$

se obține o despicare Zeeman a liniilor spectrale în cîmp slab. Cîmpul pentru care este satisfăcută condiția inversă

$$\mu_B H \gg |E_i - E_j| \tag{3.211}$$

se numește cîmp intens.

În cazul în care absorbția se face de-a lungul direcției cîmpului magnetic, adică după axa z, lipsesc din spectru componentele ce satisfac regula de selecție $\Delta m = 0$, numite și componente π, dar se observă componentele $\sigma(\Delta m = \pm 1)$, polarizate circular în sensuri opuse (efect Zeeman longitudinal). Efectuînd observația perpendicular pe direcția cîmpului, se pot observa atît componentele σ, cît și componentele π. În acest caz componentele π și σ sînt polarizate liniar în plane perpendiculare între ele (efect Zeeman transversal). Pentru componentele π, direcția oscilațiilor vectorului cîmp electric al radiației electromagnetice absorbite coincide cu direcția cîmpului magnetic exterior aplicat, iar pentru componentele σ, oscilațiile vectorului cîmp electric al radiațiilor absorbite sau emise se fac după o direcție perpendiculară pe direcția cîmpului.

Dispunerea componentelor în spectru depinde de relațiile dintre factorul g ai nivelelor ce se combină. Așa cum rezultă din relația (3.209) energia suplimentară pentru un moment magnetic electronic arbitrar al atomului este proporțională cu factorul g, însă distanțele dintre componentele vecine în cadrul fiecărui grup, sînt cu atît mai mici cu cît diferența $g_1 - g_2$ este mai mică. Sînt și situații cînd factorii g ai nivelelor care se combină sînt aceiași și atunci toate componentele fiecărui grup coincid. În acest caz se obține efectul Zeeman simplu.

În cazul general $g_1 \neq g_2$ și într-un cîmp magnetic slab se obține efectul Zeeman complex. În funcție de valorile diferenței $g_1 - g_2$ și de valorile j_1 și j_2, se obțin tablouri de despicare destul de variate. Pentru efectul Zeeman complex este destul de caracteristică distribuției de intensități a componentelor σ și π avînd m diferiți pentru valori date ale numerelor cuantice j, corespunzătoare nivelelor ce se combină.

În cazul aplicării unor cîmpuri magnetice puternice trebuie să se ia în considerare și energia ce corespunde interacțiunii spin-orbită. Această energie este proporțională cu produsul scalar al momentelor $\boldsymbol{L}$ și $\boldsymbol{S}$ și poate fi scrisă sub forma

$$E_{LSJ} = A(\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}) = \tau(L, S)(\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}), \tag{3.212}$$

în care $\tau(L, S) = A$ reprezintă factorul despicării de multipleți. În aceste condiții la valoarea despicării trebuie să se ia în considerare și mărimea

$$\Delta E'_{m_L m_S} = \tau(L, S) m_L m_S. \tag{3.213}$$

Energia suplimentară totală într-un cîmp magnetic intens este egală cu

$$\Delta E_{m_L m_S} = \mu_B H(m_L + 2m_S) + \tau(L, S) m_L m_S. \tag{3.214}$$

Efectul Stark ia în considerare despicarea nivelelor de energie și a liniilor spectrale ale atomilor și moleculelor aflate într-un cîmp electric exterior sau în cîmpul electric creat de particulele înconjurătoare. Despicarea prin efect Stark este și una din cauzele de lărgire a liniilor atomice și moleculare la gaze.

Cuantificarea proiecției momentului cinetic într-un cîmp electric de simetrie axială se păstrează, iar sensul numărului cuantic magnetic va rămîne

același ca și în cazul cînd s-a aplicat un cîmp magnetic. Deosebirea esențială, totuși, constă în aceea că într-un cîmp electric omogen energia suplimentară depinde numai de valoarea absolută $|m|$ a numărului cuantic m. În aceste condiții stările cu același $|m|$ vor fi degenerate și va avea loc o despicare a nivelului cu o valoare întreagă dată J, în subnivele cu valori

$$|m| = 0, 1, 2, \ldots, J(J \text{ întreg}), \tag{3.215}$$

adică în $j + 1$ subnivele. Pentru un nivel cu o valoare semiîntreagă dată a lui J, avem

$$|m| = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, J(J \text{ semiîntreg}), \tag{3.216}$$

adică în $J + 1/2$ subnivele. Se observă prin urmare că despicarea nu este completă. Totuși subnivelele sînt dublu degenerate, în afară de nivelul cu $m = 0$ pentru valori întregi ale lui J.

Existența dublei degenerări poate fi ușor explicată dacă se ia în considerare faptul că un cîmp electric modifică în același mod traiectoriile de mișcare ale particulelor încărcate, indiferent de direcția lor de rotație în jurul direcției cîmpului, adică indiferent de sensul proiecției momentului cinetic.

Dacă cîmpul electric nu este omogen, despicarea unui nivel cu j dat se face într-un număr de componente diferit decît în cazul unui cîmp electric omogen. Numărul de componente depinde de simetria cîmpului și poate fi atît mai mare, cît și mai mic decît în cazul cîmpului electric omogen. În cazul valorilor întregi ale lui J, pentru o simetrie joasă a cîmpului electric neomogen este posibilă o despicare completă a nivelelor, ca și în cîmp magnetic omogen. Pentru atomi cu un număr impar de electroni, în caz general pentru toți cu J semiîntreg, indiferent de cîmpul electric aplicat se păstrează dubla degenerare (teorema lui Kramers sau degenerare Kramers).

Energia suplimentară a unui sistem atomic cu un moment de dipol electric $\boldsymbol{P}$, aflat într-un cîmp electric de intensitate $\mathscr{E}$ este egală cu

$$V = -(P \cdot \mathscr{E}). \tag{3.217}$$

Este necesar să se precizeze că momentul de dipol electric $\boldsymbol{P}$ nu se cuantifică și o stare dată a sistemului atomic o putem caracteriza prin valoarea medie a acestui moment. În cazul sistemelor atomice care au un centru de simetrie, valoarea medie a momentului de dipol electric în orice stare este egală cu zero. În aceste condiții pentru toate sistemele atomice cu $\boldsymbol{P} = 0$, energia suplimentară în cîmp electric se anulează. Pentru celelalte sisteme atomice cu $\boldsymbol{P} \neq 0$, energia suplimentară este proporțională cu intensitatea cîmpului electric $\mathscr{E}$ și se obține efectul Stark liniar.

Orice sistem atomic care are un moment de dipol electric permanent egal cu zero, aflat într-un cîmp elecric, se poate polariza și în acest fel se produce un moment de dipol electric indus dat de relația

$$\boldsymbol{P}_{\text{indus}} = \alpha \mathscr{E}, \tag{3.218}$$

în care α este polarizabilitatea. Ținînd seama de relația (3.218), energia suplimentară devine

$$-V = \int_0^{\mathscr{E}} \mathscr{E}\, d\boldsymbol{P}_{\text{ind}} = \alpha \int_0^{\mathscr{E}} \mathscr{E}\, d\mathscr{E} = (1/2)\alpha \mathscr{E}^2. \tag{3.219}$$

Pentru stări cu valori diferite ale lui $|m|$, energia suplimentară este diferită și se obține un efect Stark pătratic. Relația (3.219) indică existența unui efect Stark patratic pentru atomi în cazul cînd sistemele considerate se află într-un cîmp electric slab. În acest caz energia suplimentară trebuie să fie mai mică în comparație cu distanțele dintre nivelele energetice vecine. În cazul unor cîmpuri intense și intermediare în care energia suplimentară este mai mare decît distanța dintre nivelele vecine, sau de aceeași mărime, se poate observa efectul Stark liniar.

În conformitate cu mecanica cuantică, polarizabilitatea unui sistem atomic poate fi scrisă sub forma

$$\alpha = A + Bm^2, \tag{3.220}$$

în care m este numărul cuantic luat deja în considerație în cele prezentate. Energia suplimentară într-un cîmp electric este

$$\Delta E_m = -(1/2)\alpha\mathcal{E}^2 = -(1/2)(A + Bm^2)\mathcal{E}^2. \tag{3.221}$$

Din (3.221) se observă că deplasarea subnivelelor cu $|m| \neq 0$ față de subnivelul cu $m = 0$ este proporțională cu m^2.

Prin analogie cu efectul Zeeman, în cazul efectului Stark sînt valabile regulile de selecție $\Delta m = 0, \pm 1$. Și aici pentru $\Delta m = 0$ se obțin componente π (uneori denumite componente P) iar pentru $\Delta m = \pm 1$ se obțin componente σ (uneori denumite componente S). Componentele π corespund momentelor de dipol ale tranzițiilor paralele cu direcțiile cîmpurilor, iar componentele σ corespund unui moment de dipol al tranziției perpendicular pe direcția cîmpului.

Lărgirea prin efect Stark a liniilor spectrale de emisie sau absorbție depinde de caracterul cîmpurilor electrice create de particulele ce înconjoară sistemele atomice care absorb sau emit radiații electromagnetice. În același timp, mărimea intensității cîmpului electric al particulei care determină despicarea depinde de distanța R a acesteia față de particula considerată. Se cunoaște de exemplu, că în primă aproximație, cîmpul electric al ionilor descrește cu $1/R^2$, cîmpul electric al moleculelor care au un moment de dipol permanent cu $1/R^3$, iar cîmpul electric al atomilor și moleculelor care nu au un moment de dipol electric permanent descrește și mai rapid cu distanța.

Menționăm și faptul că în cazul de față cîmpurile electrice create de particulele ce înconjoară sistemul atomic de studiat sînt neomogene, iar într-un cîmp neomogen, concomitent cu interacțiunea dipol-dipol obișnuită dintre particule, apar și interacțiuni de ordin superioare proporționale cu $1/R^3$, $1/R^4$, ... etc. De exemplu, interacțiunea cvadripolară, proporțională cu $1/R^3$ poate juca un rol deosebit de important în cazurile cînd într-un cîmp electric omogen se obține un efect Stark pătratic.

Folosind teoria statistică se poate calcula cu aproximație conturul liniei spectrale condiționat de despicarea Stark. Aspectul concret al conturului depinde de legea de descreștere a despicării cu distanța.

3.3.3. TEHNICI INSTRUMENTALE PENTRU STUDIUL SPECTRELOR DE MICROUNDE

Schema de principiu a unui spectrometru de microunde pentru studiul spectrelor de rotație ale gazelor și vaporilor este dată în figura 3.52. Principalele părți componente sînt: un emițător de unde centimetrice (sau mili-

metrice); o cuvă de absorbție de cîțiva metri lungime în care se găsește substanța de cercetat sub formă de gaz la presiuni de ordinul zecimilor de mm col Hg; detector de radiații. Realizarea practică a montajului impune ca să avem un clistron de producere a undelor centimetrice foarte stabil și să acopere un domeniu cît mai larg de frecvențe, care să fie reproductibile. Dificultăți

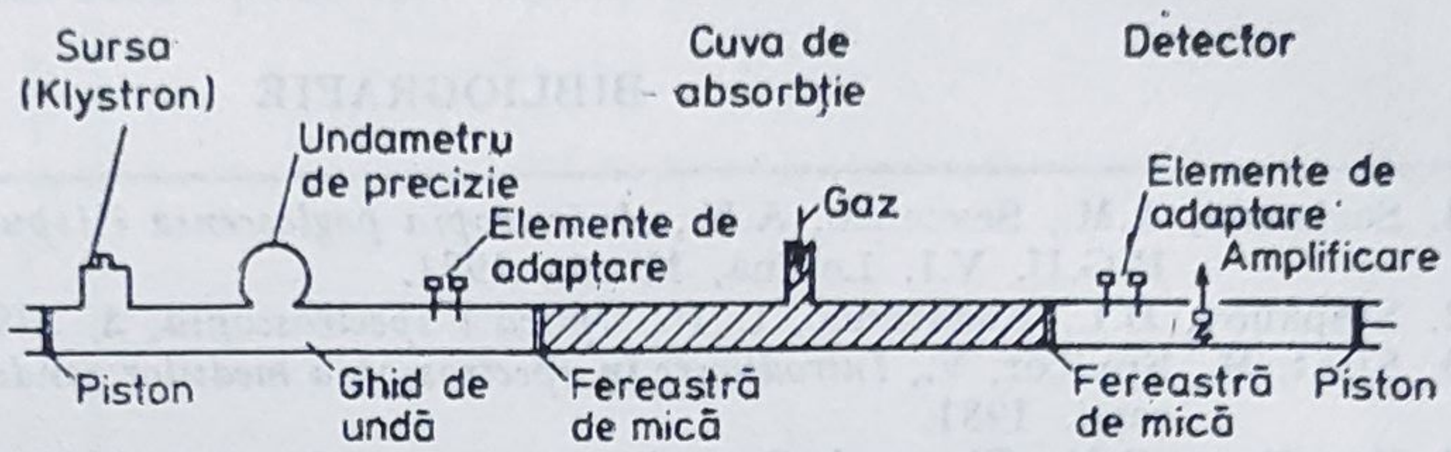


Fig. 3.52. — Schema de principiu a unui spectrometru pentru studiul spectrelor de rotație ale gazelor și vaporilor.

tehnice se întîmpină și la realizarea cuvei de abosorbție. Aceasta impune să aibă ferestre din mica etanșe pentru vid și să fie eliminate pe cît posibil reflexiile parazite pe oglinzi. Sînt folosiți, de asemenea, foarte frecvent electrozi care realizează modulația în frecvență prin efect Stark. Semnalul furnizat de detectorul cu cristal este amplificat și aplicat pe plăcile verticale ale unui osciloscop catodic.

Spectrometrele existente acoperă o gamă largă de frecvențe. În cazul cînd dorim să punem în evidență tranziții între stări de rotație ce corespund unor valori mici pentru numărul cuantic J, frecvența de lucru este de ordinul cîtorva GHz, iar pentru valori mari ale numărului cuantic (de ordinul zecilor), frecvența de lucru este de cîteva sute de GHz.

Efectul Zeeman la gaze poate fi studiat cu ajutorul unor spectrometre speciale (fig. 3.53). Pentru cele mai multe molecule paramagnetice se poate obține o sensibilitate acceptabilă dacă se lucrează în fascicule modulate prin efect Stark, cîmpul magnetic de slabă intensitate fiind produs de un selenoid care include și un ghid de unde. Pentru molecule nepolare se poate folosi o modulare de tip Zeeman, întrebuințînd o celulă de forme și dimensiuni potri-

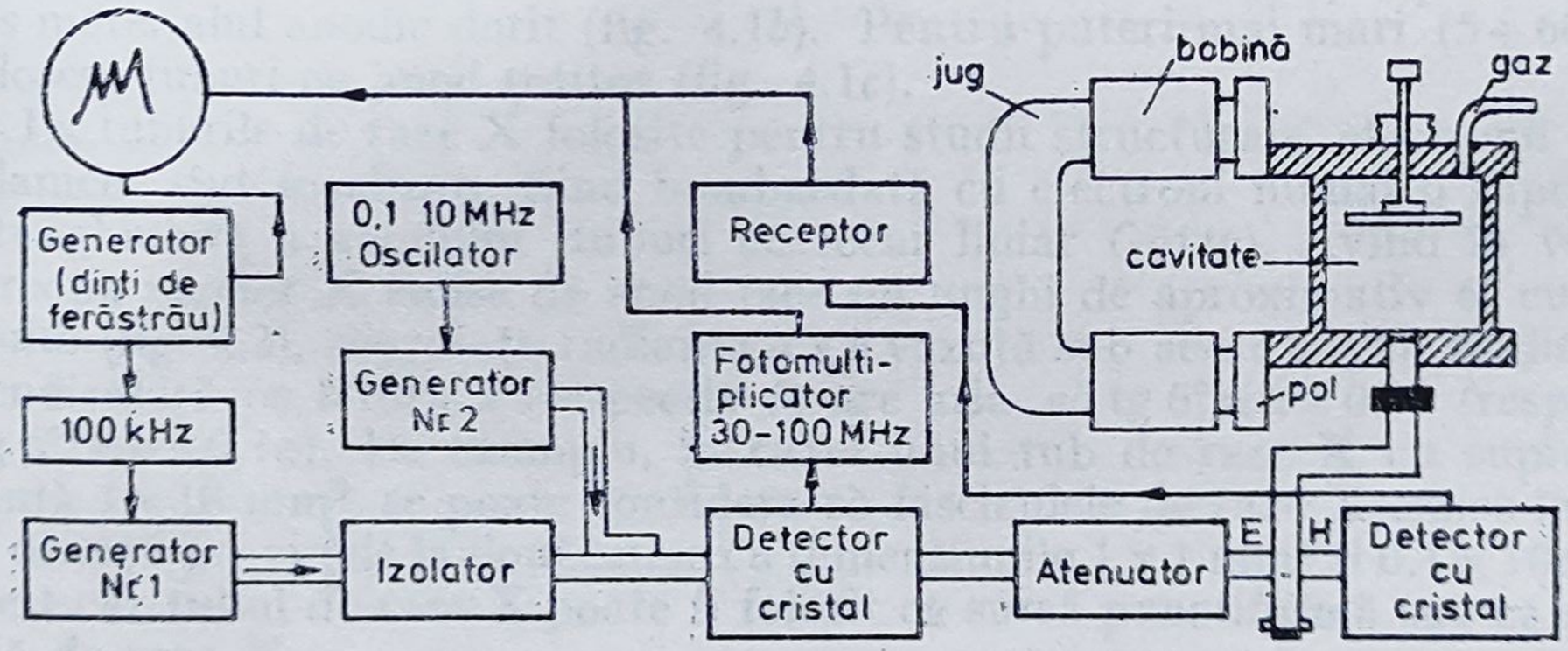


Fig. 3.53. — Spectrofotometru pentru studiul efectului Zeeman la gaze.

vite. Sensibilitatea spectrofotometrului crește simțitor dacă se lucrează în frecvență modulată de valoare înaltă. Tranzițiile dintre componentele Zeeman pot fi puse în evidență folosind cîmpuri magnetice de cîteva mii de Oersteds.

Pentru a determina semnul momentelor giromagnetice este necesar să deosebim între ele componentele σ. Aceasta se poate realiza prin folosirea

unor ghiduri de undă circulare sau pătrate prin care să se propage o radiație circular polarizată de mod TE_{11}. Tranzițiile $\Delta m_j = +1$ apar cînd vectorul electric al microundei se rotește în sensul acelor de ceasornic și observațiile se fac de-a lungul direcției cîmpului magnetic. Situația se inversează pentru tranzițiile care satisfac regula de selecție $\Delta m_j = -1$.

BIBLIOGRAFIE

1. Sarjevski, A.M., Sevcenco, A.N., *Anizotropia pogloșcenia i ispucania sveta moleculami*, Izd. B.G.U. V.I. Lenina, Minsk, 1971.
2. Stepanov, B.I., Kazacenco, L. P., *Optica i spectroscopia*, **2**, 339 (1957).
3. Strat, M., Spulber, V., *Introducere în spectroscopia mediilor condensate*, Edit. tehnică, București, 1981.
4. Sverdlova, O.V., *Electronîe Spectrî v organicescoi himii*, Izd. Himia, Leningrad, 1973.
5. Terenin, A. H., *Fotonica molecul crasitelei*, Izd. Nauka, Leningrad, 1967.
6. Wheatley, P.J., *The Determination of Molecular Structure*, Second Edition, Oxford at the Clarendon Press, 1968.

PARTEA A PATRA

METODE DE DIFRACȚIE ÎN ANALIZA STRUCTURALĂ

4.1. METODE BAZATE PE DIFRACȚIA RAZELOR X

4.1.1. PRODUCEREA ȘI PROPRIETĂȚILE REZELOR X

4..1.1.1. PRODUCEREA RAZELOR X

Razele X sînt unde electromagnetice cu lungimi de undă cuprinse între 10^{-1}Å și 10^{2}Å. Aceste radiații sînt generate ca rezultat al interacțiunii unui fascicul de electroni accelerați (avînd energii de $10 \div 200$ keV) cu atomii unui material țintă.

Razele X, folosite pentru diferite scopuri, se obțin cu ajutorul tuburilor de raze X. Un tub de raze X este o incintă vidată ($\approx 10^{-6}$ torr) în care se află doi electrozi, un catod cald (filament din wolfram) și un anod între care se aplică o diferență de potențial de $10 \div 200$kV (fig. 4.1). Electronii emiși de filament sînt accelerați de diferența de potențial și prin ciocnire cu anodul se emit radiații X. Deoarece prin ciocnire cu anodul mai mult de 98% din energia electronilor incidenți se transformă în căldură (restul fiind energie radiată sub formă de raze X), anodul este un bloc de cupru răcit cu apă, pe care este depus materialul anodic dorit (fig. 4.1*b*). Pentru puteri mai mari ($5 \div 60$ kW se folosesc tuburi cu anod rotitor (fig. 4.1*c*).

La tuburile de raze X folosite pentru studii structurale, electronii emiși de filament sînt focalizați, fiind bombardată cu electroni numai o suprafață dreptunghiulară a anodului (tuburi cu focar liniar Götze). Avînd în vedere că direcția razelor X emise de anod face un unghi de aproximativ 6° cu fața anodului (fig. 4.2), suprafața radiantă $a \times b$ văzută sub acest unghi, în direcție perpendiculară pe latura a (respectiv b) are aria ab tg $6° \approx a \times 0{,}1b$ (respectiv ba tg $6° \approx b \times 0{,}1a$). De exemplu, în cazul unui tub de raze X cu suprafața radiantă 1×10 mm^2, se poate considera că fasciculele de raze X emise în cele două direcții provin de la două surse cu dimensiunile 1×1 mm^2 și $0{,}1 \times 10$mm^2; în acest caz tubul de raze X poate fi folosit ca sursă punctiformă sau ca sursă liniară de raze X.

4.1.1.2. SPECTRE DE RAZE X: SPECTRUL CONTINUU ȘI SPECTRUL CARACTERISTIC

Radiația X, produsă cu ajutorul tuburilor de raze X, este rezultatul interacțiunii electronilor accelerați cu atomii anodului. Există două tipuri de interacțiuni, care conduc la apariția unui spectru continuu sau a unui spectru caracteristic de linii.

a. *Spectrul continuu.* Un electron care se deplasează cu viteză mare, poate fi frînat la trecerea prin cîmpul electric intens al nucleului atomului țintă și ca rezultat al acestei interacțiuni, energia cinetică a electronului se

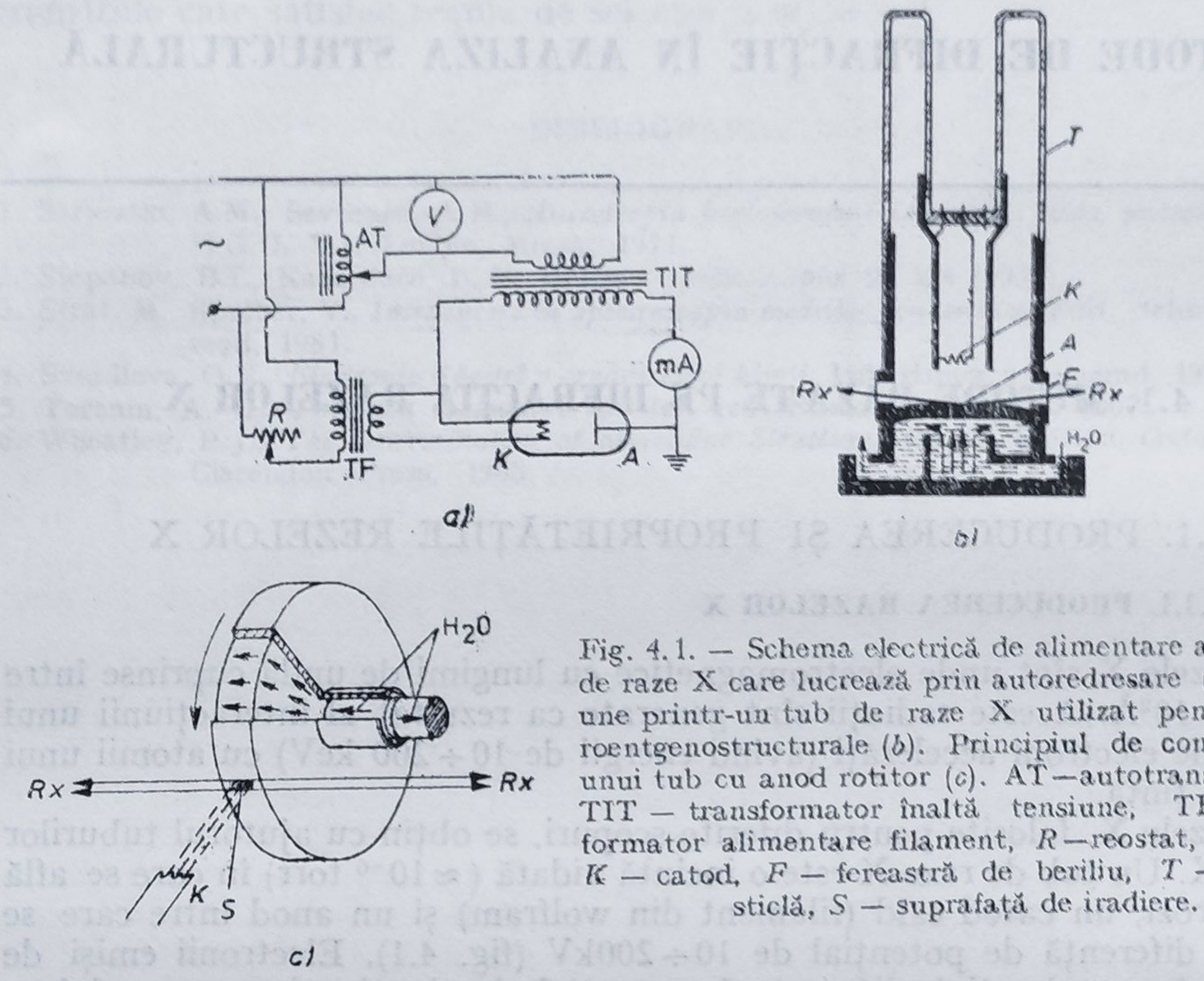


Fig. 4.1. — Schema electrică de alimentare a unui tub de raze X care lucrează prin autoredresare (*a*). Secțiune printr-un tub de raze X utilizat pentru studii roentgenostructurale (*b*). Principiul de construcție a unui tub cu anod rotitor (*c*). AT—autotransformator, TIT — transformator înaltă tensiune, TF — transformator alimentare filament, *R*—reostat, *A*—anod, *K* — catod, *F* — fereastră de beriliu, *T* — tub din sticlă, *S* — suprafață de iradiere.

transformă parțial sau integral într-un foton de radiație X, cu frecvența ν dată de ecuația lui Einstein

$$\Delta E = (m/2) \cdot (v_1^2 - v_2^2) = h\nu. \qquad (4.1)$$

Radiația X produsă în acest mod nu depinde de natura atomului țintă și apare ca un spectru continuu, a cărui lungime de undă minimă depinde de energia maximă a electronilor accelerați. Dacă $v_2 = 0$, energia cinetică a

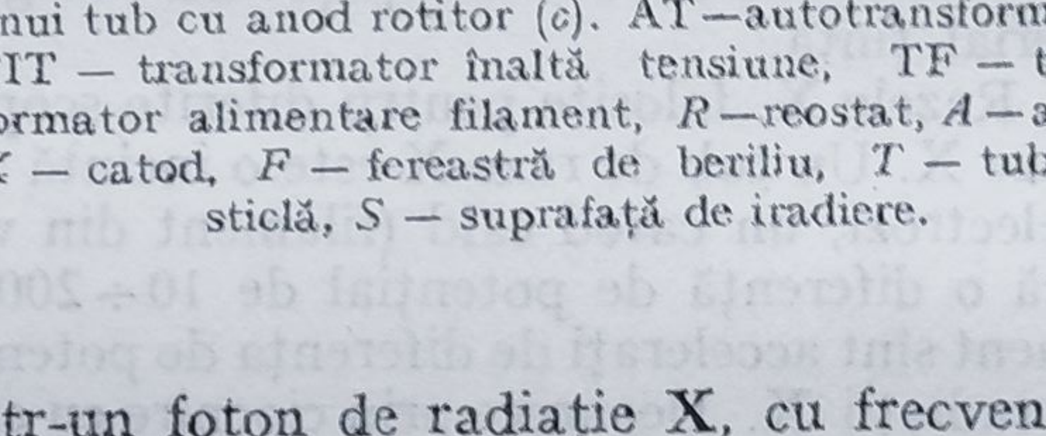


Fig. 4.2. Focar liniar Götze și proiecțiile lui ca sursă punctiformă sau liniară.

electronului se transformă integral într-un foton de radiație X, cu frecvența maximă ν_{max} dată de

$$h \cdot \nu_{max} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{min}} = e \cdot V \text{ sau } \qquad \lambda_{min}[\text{Å}] = \frac{12{,}4}{V(\text{kV})}, \qquad (4{,}2)$$

în care $mv_1^2/2 = eV$ este energia electronului accelerat de diferența de potențial V dintre catod și anod.

Reprezentarea grafică a distribuției intensității razelor X după lungimea de undă, pentru diferite valori ale tensiunii de accelerare a elecronilor, pune în evidență următoarele:

— la tensiuni de accelerare mici (care depind de numărul de ordine al elementului chimic din care este constituit anodul) se observă numai spectrul continuu de raze X care are o limită inferioară netă, dată de relația (4.2);

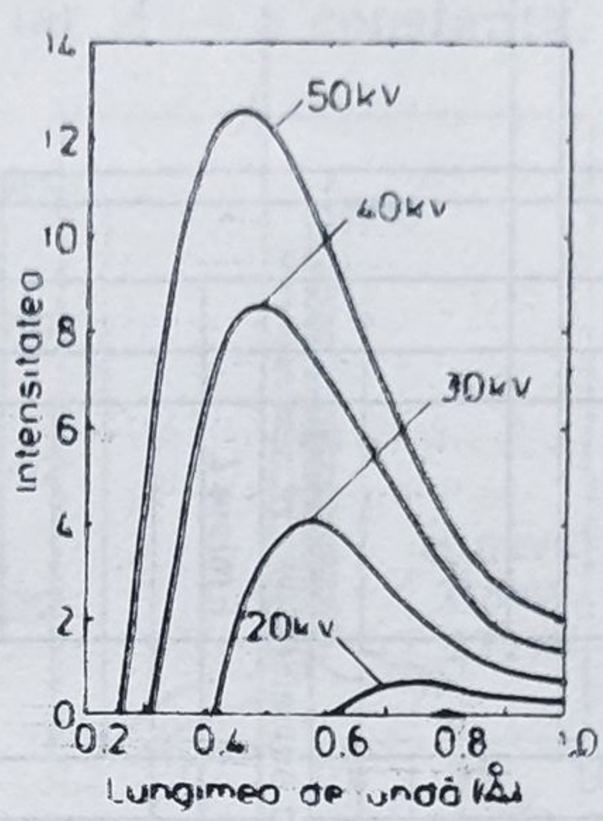


Fig. 4.3. Distribuția intensității în funcție de lungimea de undă a spectrului continuu de raze X emis de un tub cu anod de wolfram, alimentat la diferite tensiuni.

— la creșterea tensiunii de accelerare, spectrul continuu de raze X se deplasează în regiunea lungimilor de undă scurte, iar intensitatea radiației emise crește (fig. 4.3);

— lungimea de undă λ_{max}, pentru care intensitatea spectrului continuu ia valoarea maximă, este legată de λ_{min} prin relația empirică

$$\lambda_{max} \approx 1{,}5 \cdot \lambda_{min}; \tag{4.3}$$

— intensitatea integrală a spectrului continuu este legată de parametrii constructivi și funcționali ai tubului de raze X prin relația

$$I = \alpha \cdot i \cdot Z \cdot V^2, \tag{4.4.}$$

în care i este intensitatea curentului anodic, Z — numărul de ordine al materialului anodului, iar α — un coeficient de proporționalitate. Relația (4.4) arată că tuburile de raze X, utilizate pentru spectrul continuu, au anodul realizat dintr-un material cu număr de ordine mare (de exemplu wolfram, pentru care $Z = 74$).

b. *Spectrul caracteristic.* Un alt tip de interacțiune a electronului accelerat cu un atom poate avea ca rezultat expulzarea din atomul țintă a unui electron de pe păturile electronice interioare, atomul rămînînd în stare ionizată, excitată. La revenirea atomului în starea normală (prin ocuparea nivelului energetic liber de către un electron din păturile electronice exterioare) se emite un foton X caracteristic atomului țintă. Lungimea de undă a acestei radiații depinde de diferența de energie dintre orbitalii între care are loc saltul electronului, la revenirea atomului în starea normală (fig. 4.4)

$$E_i - E_f = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}. \tag{4.5}$$

În această relație, E_i reprezintă energia electronului aflat în starea inițială pe o orbită exterioară, iar E_f este energia electronului în starea finală, după ocuparea locului vacant de pe orbita interioară. De exemplu, dacă în urma ciocnirii a fost expulzat un electron de pe nivelul K atunci, potrivit regulilor de selecție $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, acest loc vacant poate fi ocupat de

un electron de pe unul din orbitalii L_{II}, L_{III}, M_{II}, M_{III}, N_{II}, N_{III} etc., cu emiterea unui foton X din seria K (fig. 4.4). În tehnicile de difracţie cu raze X se folosesc numai radiaţiile caracteristice cele mai intense K_{α_1}, K_{α_2}, K_{β_1}

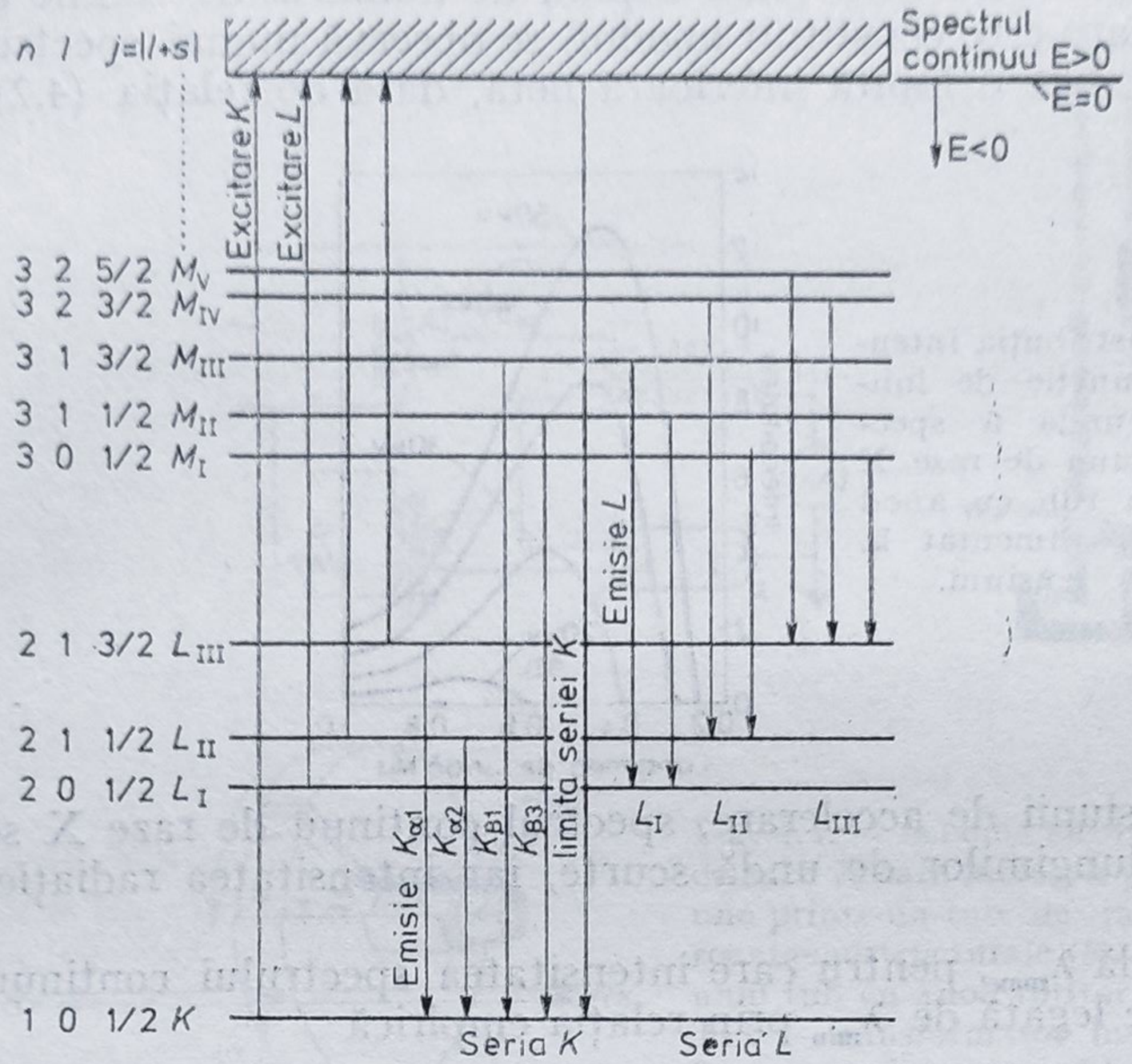


Fig. 4.4. Diagrama nivelelor energetice pentru un atom cu mai mulţi electroni (schemă). Prin săgeţi s-au reprezentat procesele de excitare şi de emisie.

ale căror intensităţi sînt aproximativ în raportul $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta_1} = 100:50:20$. Lungimile de undă ale razelor X utilizate în studiile de difracţie sînt date în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1

Lungimea de undă, tensiunile critice de excitare şi filtrele recomandate pentru tuburile de raze utilizate cel mai des în studiile de difracţie

Materialul anodului	Lungimea de undă (Å)				Tensiunea critică [kV]	Filtru	Filtru Ross
	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{α}	K_{β_1}			
Ag	0,55941	0,56380	0,56084	0,49707	25,52	Pd Rh	Pd—Mo
Mo	0,70930	0,71359	0,71073	0,63229	20,00	Nb Zr	Zr—Sr Zr—Y
Cu	1,54056	1,54439	1,54184	1,39222	8,98	Ni	Ni—Co
Ni	1,65791	1,66175	1,65919	1,50014	8,33	Co	Co—Fe
Co	1,78897	1,79285	1,79026	1,62079	7,71	Fe	Fe—Mn
Fe	1,93604	1,93998	1,93735	1,75661	7,11	Mn	Mn—Cr
Cr	2,28970	2,29361	2,29100	2,08487	5,99	V	V—Ti

Analiza dependenţei de tensiunea de accelerare a intensităţii razelor X emise de un tub roentgen arată că:

— la o anumită tensiune critică de accelerare V_k, caracteristică metalului din care este făcut anodul, pe lîngă spectrul continuu apar cîteva maxime foarte pronunţate (fig. 4.5) care constituie spectrul caracteristic de raze X;

— creşterea în continuare a tensiunii de accelerare provoacă o creştere a intensităţii spectrului continuu, cu deplasarea spre lungimi de undă mai

mici și o creștere a intensității spectrului caracteristic, fără a se modifica poziția maximelor (fig. 4.5). Creșterea intensității radiației caracteristice cu tensiunea dintre catod și anod este descrisă de relația

$$I = Ai(V - V_k)^{1,5} \tag{4.6}$$

în care i este curentul anodic, V — tensiunea aplicată, V_k — tensiunea critică de excitare pentru materialul anodului, iar A — o constantă. Valorile pentru

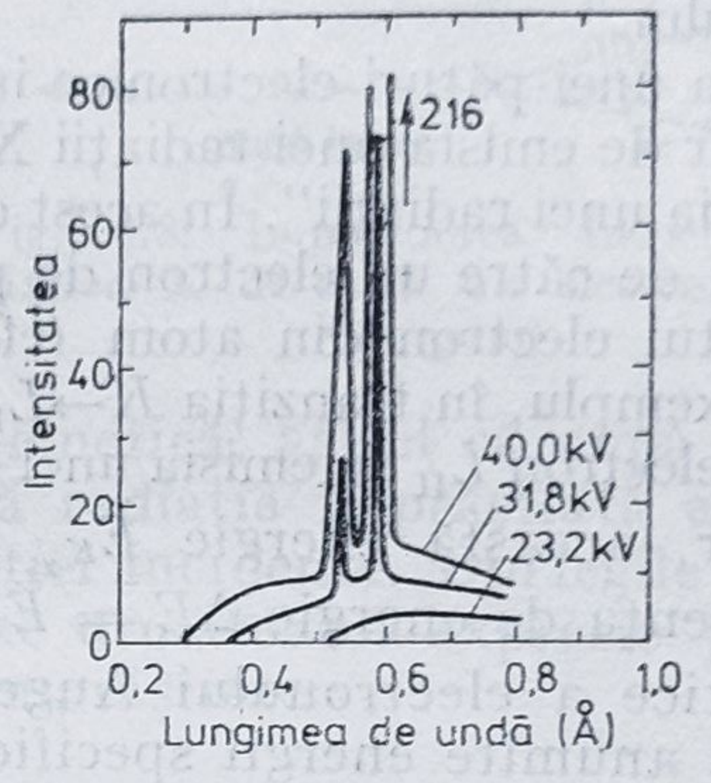


Fig. 4.5. Spectrul radiației X emisă de un tub cu anod de rodiu, alimentat la diferite tensiuni.

tensiunea critică de excitare a tuburilor de raze X utilizate mai des în studiile de difracție, sînt date în tebalul 4.1. Experimental s-a găsit că pentru a obține o intensitate optimă a radiației caracteristice în raport cu intensitatea spectrului continuu este necesară aplicarea unei tensiuni de aproximativ $3,5 \div 5$ ori mai mare decît tensiunea critică.

4.1.1.3. INTERACȚIUNEA RADIAȚIEI X CU MATERIA

a. *Fluorescența secundară. Efectul Auger.* La trecerea razelor X printr-o substanță pot avea loc mai multe efecte, reprezentate schematic în figura 4.6. Unul din aceste efecte este fluorescența secundară care constă în emisia unui

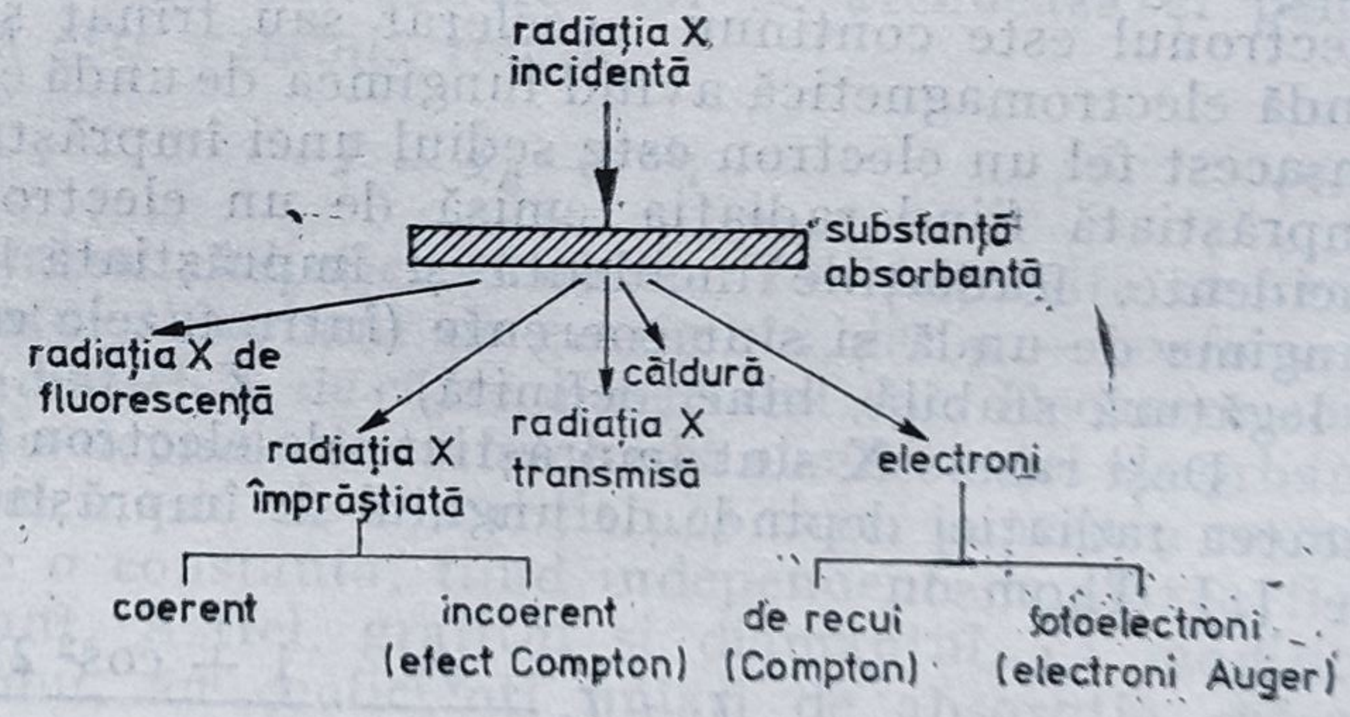


Fig. 4.6. Efectele produse la trecerea radiației X printr-o substanță.

spectru caracteristic de raze X ca rezultat al excitării atomilor de către fotonii radiației X incidente. La ciocnirea unui foton X, de o anumită energie, cu un atom țintă, este expulzat un electron din păturile interioare ale atomului și energia fotonului absorbit se regăsește sub formă de energie de excitație a atomului ionizat și sub formă de energie cinetică a fotoelectronului expulzat

$$h\nu = E_{\text{leg}} + m\,v^2/2 \tag{4.7}$$

(E_{leg} reprezintă energia de legătură a electronului expulzat). Cînd atomul ionizat revine la starea normală, prin ocuparea orbitalului vacant de un electron de pe păturile exterioare, se emite o radiație X secundară, numită radiație de fluorescență. Spectrul radiației de fluorescență este un spectru de linii, caracteristic materialului iradiat. Din relația (4.7) este evident că lungimea de undă a radiației de fluorescență este mai mare decît a radiației incidente.

Radiația de fluorescență, utilizată în spectroscopia de raze X, este nedorită în studiile de difracție, deoarece poate acoperi efectele de difracție prin mărirea fondului.

Ionizarea unei pături electronice interioare a unui atom nu este urmată în mod necesar de emisia unei radiații X caracteristice, fiind posibilă o „tranziție fără emisia unei radiații". În acest caz energia, eliberată la ocuparea orbitalului vacant de către un electron de pe un orbital exterior, este folosită la expulzarea altui electron din atom (efect Auger), atomul devenind dublu ionizat. De exemplu, în tranziția $K \rightarrow L_{II}L_{III}$, orbitalul K, inițial vacant, este ocupat de un electron L_{II} cu emisia unei cuante $E_{K_{\alpha_2}}$ a radiației K_{α_2}. Într-un proces Auger, această energie $E_{K_{\alpha_2}}$ este folosită la ionizarea păturii L_{III}, iar diferența de energie $\Delta E = E_{K_{\alpha_2}} - E_{L'_{III}}$ se regăsește sub forma energiei cinetice a electronului Auger emis. Deoarece electronii Auger sînt emiși cu anumite energii specifice, spectrul electronilor Auger este analog spectrului caracteristic de raze X și poate fi folosit la identificarea atomilor de pe suprafețe.

Influența efectului Auger asupra intensității radiației X este caracterizată prin „randamentul fluorescenței" definit ca probabilitatea unei tranziții cu emisie de radiație, adică fracția atomilor cu o ionizare dată care emit o radiație X caracteristică. Randamentul fluorescenței este independent de metoda de ionizare a atomului.

b. *Împrăștierea coerentă a razelor X*. Împrăștierea razelor X de către electronii unui atom poate avea loc coerent sau incoerent.

Potrivit teoriei împrăștierii coerente, dată de J.J. Thomson, un electron este pus în mișcare oscilatorie de către unda electromagnetică (radiația X) incidentă. În această mișcare oscilatorie forțată, cu frecvența egală cu frecvența cîmpului electric a undei electromagnetice, electronul este continuu accelerat sau frînat și ca rezultat el emite o undă electromagnetică avînd lungimea de undă egală cu a undei incidente. În acest fel un electron este sediul unei împrăștieri a razelor X, radiația împrăștiată fiind radiația emisă de un electron sub acțiunea radiației incidente. Radiațiile incidentă și împrăștiată au aceeași frecvență și lungime de undă și sînt coerente (între fazele celor două radiații există o legătură stabilă, bine definită).

Deși razele X sînt împrăștiate de electron în toate direcțiile, intensitatea radiației depinde de unghiul de împrăștiere conform relației dată de J.J. Thomson

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \qquad (4.8)$$

În această expresie I_0 este intensitatea radiației incidente, I — intensitatea radiației împrăștiată de un electron liber, la distanța r de electron iar 2θ — unghiul de împrăștiere (fig. 4.7). Factorul $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ se numește factor de polarizare; acest factor este comun tuturor calculelor de intensitate.

c. *Împrăștierea incoerentă a razelor X.* Împrăștierea incorentă (sau efectul Compton) a fost explicată de A.H. Compton ca o ciocnire elastică între un foton X și un electron liber sau slab legat (fig. 4.8). În timpul ciocnirii, o parte din energia $h\nu$ a fotonului incident este transmisă

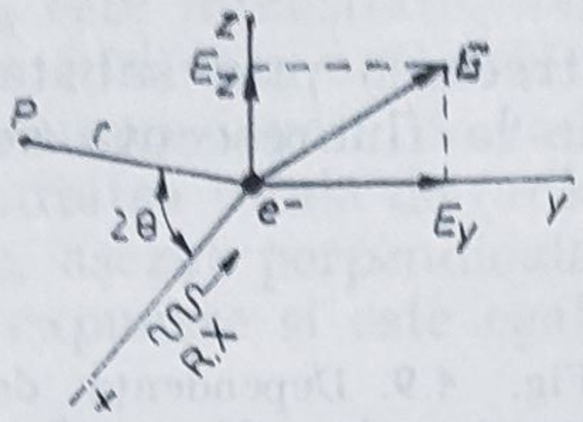


Fig. 4.7. Împrăștierea coerentă a razelor X de un electron liber.

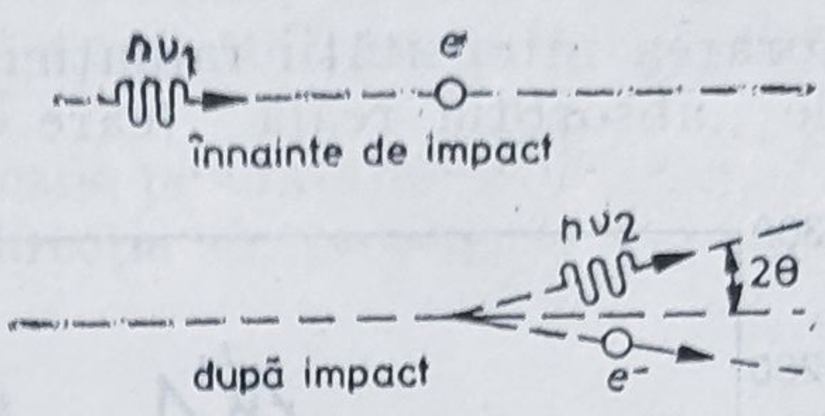


Fig. 4.8. Împrăștierea incoerentă a razelor X de către un electron (efect Compton).

electronului sub formă de energie cinetică, astfel că după ciocnire energia fotonului este mai mică, adică radiația împrăștiată are lungime de undă ceva mai mare decît a radiației incidente. Din legile de conservare a energiei și a impulsului se obține următoarea expresie pentru creșterea lungimii de undă a radiației împrăștiate

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m \cdot c}(1 - \cos 2\theta) = 0{,}0243\,(1 - \cos 2\theta)\ [\text{Å}], \qquad (4.9)$$

2θ fiind unghiul de împrăștiere (fig. 4.8). Această variație pentru lungimea de undă a radiației X împrăștiată prin efect Compton nu depinde de natura materialului și nici de lungimea de undă a radiației incidente, ci depinde numai de unghiul de împrăștiere.

Împrăștierea prin efect Compton a radiației X este o împrăștiere incoerentă deoarece lungimea de undă a radiației împrăștiate diferă de lungimea de undă a radiației incidente.

d. *Absorbția razelor X.* Una din proprietățile importante ale razelor X constă în capacitatea lor de a traversa corpurile opace. La trecerea razelor X printr-o substanță, intensitatea lor se atenuează și pentru radiația monocromatică este valabilă relația

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}, \qquad (4.10)$$

în care I_0 este intensitatea radiației incidente, I — intensitatea radiației transmise prin stratul absorbant de grosime x, iar μ — coeficientul liniar de absorbție a radiației X de către materialul dat. Deoarece coeficientul liniar de absorbție depinde de starea fizică a substanței absorbante, se introduce coeficientul masic de absorbție μ/ρ care, pentru o radiație X monocromatică, este o constantă, fiind independent de starea fizică a materialului absorbant. Astfel, grafitul și diamantul, ca modificări alotropice ale carbonului, au coeficienți liniari de absorbție diferiți, însă același coeficient masic de absorbție.

Coeficientul masic de absorbție al unui compus chimic, aliaj sau soluție solidă se poate calcula ușor plecînd de la coeficienții masici de absorbție ai elementelor componente și compoziție. Coeficientul masic de absorbție a oricărui material este egal cu suma coeficienților masici de absorbție ai elementelor componente (μ_i/ρ_i), multiplicați prin fracția

masică c_i corespunzătoare fiecărui element prezent în material

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \frac{\mu_i}{\rho_i} c_i \text{ cu } \sum_i c_i = 1. \tag{4.11}$$

Micşorarea intensităţii radiaţiei X la trecerea prin substanţă este cauzată de „absorbţia reală" (care conduce la fluorescenţa secundară

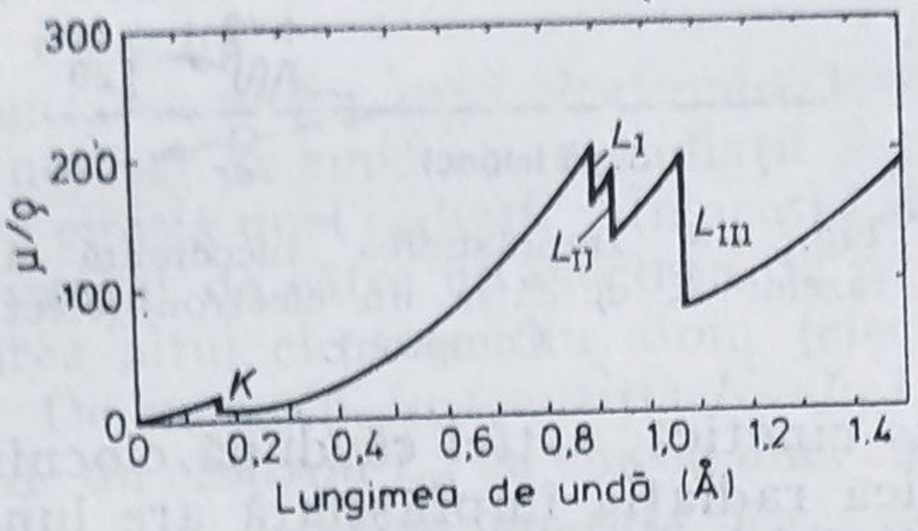


Fig. 4.9. Dependenţa de lungimea de undă a coeficientului masic de absorbţie pentru platină; se observă muchiile de absorbţie K şi L.

şi emisia de fotoelectroni) şi de împrăştierea (coerentă şi incoerentă) a razelor X (fig. 4.6). Ca urmare, coeficientul masic de absorbţie este suma a doi termeni

$$\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho, \tag{4.12}$$

în care τ/ρ este coeficientul de absorbţie reală, iar σ/ρ — coeficientul de împrăştiere (difuzie).

Coeficientul masic de absorbţie al unui element descreşte repede cu descreşterea lungimii de undă a radiaţiei X incidente, cu excepţia unor discontinuităţi pronunţate (fig. 4.9). Aceste discontinuităţi în absorbţie, numite muchii de absorbţie, marchează punctele de pe scala frecvenţei la care energia fotonilor X ia valoarea critică de excitare (energia necesară expulzării unui electron de pe orbitalul corespunzător). În figura 4.9, discontuinuitatea pentru $\lambda = 0{,}16$ Å este muchia K de absorbţie pentru platină şi toate radiaţiile X cu lungimi de undă ceva mai mici decît această valoare (adică cu frecvenţe ceva mai mari) vor avea energie suficientă pentru a expulza electroni de pe orbitalii K ai atomilor de platină şi ca urmare aceste radiaţii vor fi puternic absorbite. Pe măsură ce lungimea de undă a radiaţiei incidente descreşte, energia fotonilor creşte în continuare peste valoarea critică de excitare, iar probabilitatea ionizării atomilor scade şi probabilitatea ca fotonii X să nu fie absorbiţi creşte. Ca urmare, absorbţia descreşte rapid de partea lungimilor de undă mai scurte decît muchia de absorbţie. De partea lungimilor de undă mai mari decît muchia de absorbţie, fotonii nu au energie suficientă pentru a expulza electroni din atomi şi absorbţia este mică, fiind determinată în principal de împrăştierea coerentă şi incoerentă.

4.1.1.4. DETECŢIA RAZELOR X

Punerea în evidenţă a razelor X se bazează pe următoarele efecte produse de acestea: înnegrirea filmului fotografic, ionizarea gazelor şi solidelor şi luminiscenţa unor substanţe.

a. *Înregistrarea fotografică*. Înnegrirea filmului fotografic de către radiaţia X depinde, pe de o parte, de intensitatea, durata şi compoziţia spectrală a radiaţiei şi, pe de altă parte, de proprietăţile emulsiei fotografice (sen-

sibilitate, coeficient de contrast) și de condițiile de prelucrare (developare). Ca o măsură a acestei înnegriri se folosește densitatea de înnegrire D, definită prin relația

$$D = \lg(i_0/i), \tag{4.13}$$

în care i_0 este intensitatea fasciculului luminos incident produs de o sursă, iar i — intensitatea aceluiași fascicul după trecerea prin regiunea filmului fotografic impresionată de radiația X.

Cantitatea totală de radiație ce cade pe unitatea de suprafață a filmului fotografic, așezat perpendicular pe direcția de propagare a radiației X, se numește expunere și este egală cu

$$E = \int_0^{t_0} I(t)\, \mathrm{d}t. \tag{4.14}$$

În această relație prin $I(t)$ s-a notat intensitatea fasciculului de raze X incident pe film la timpul t, iar t_0 este timpul de expunere. Dacă intensitatea fasciculului de raze X este constantă în timp

$$E = I \cdot t_0. \tag{4.14'}$$

În domeniul razelor X, densitatea de înnegrire este o funcție numai de expunerea E; ea nu depinde de modul în care variază mărimile I și t pentru a obține o anumită valoare a expunerii. De exemplu, radiația produsă de un tub de raze X dă aceeași expunere și aceeași densitate de înnegrire dacă lucrează la 50 kV, 10 mA timp de o oră sau la 50 kV, 1mA timp de 10 ore.

Ansamblului de maxime de difracție, înregistrate concomitent pe un același film fotografic, îi corespunde evident același timp de expunere. Ca urmare, compararea densităților de înnegrire determinate de aceste maxime de difracție poate conduce la stabilirea valorilor relative ale intensității lor. Pentru aceasta este necesară cunoașterea „curbei de etalonare" $D=f(\lg E)$ a emulsiei. În figura 4.10 sînt reprezentate formele tipice ale curbei de etalonare pentru un film fotografic negativ utilizat în radiația vizibilă (curba *1*) și pentru un film de raze X utilizat curent în studiile de difracție (curba *2*). Domeniul de lucru pentru densitatea de înnegrire este porțiunea liniară a curbei $D=f(\lg E)$ de pantă $\mathrm{tg}\alpha = \gamma$ (α=arctg γ se numește coeficient de contrast). Din figura 4.10 se observă că în cazul filmelor de raze X, folosite curent în studiile de difracție, nu există o porțiune liniară în domeniul densităților utilizate (curba *2*).

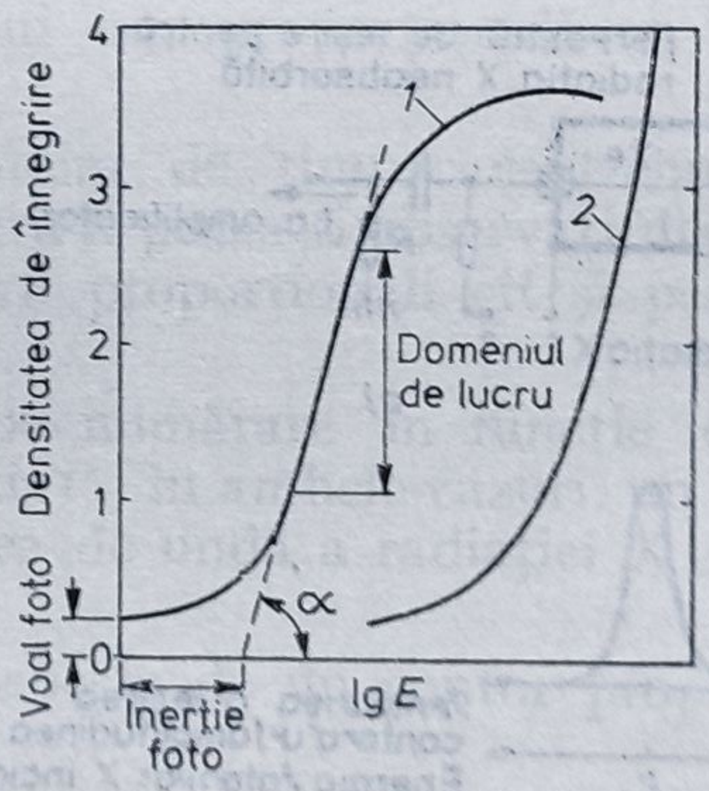


Fig. 4.10. — Curba caracteristică de înnegrire a unui film fotografic obișnuit (*1*) și a unui film de raze X(*2*).

Curba de etalonare $D=f(\lg E)$, numită și curba densitometrică, se determină experimental prin obținerea, pe un film de același tip ca cel folosit în experiențele de difracție, a unor „mărci de înnegrire" corespunzînd unui număr suficient de mare de expuneri. Există diferite variante experimentale pentru obținerea mărcilor de înnegrire. Metoda cea mai simplă constă în deplasarea filmului fotografic prin fața unei fante suficient de îngustă, așezată în calea fasciculului produs de tubul de raze X. Menținînd constant regimul de funcționare al tubului de raze X, pentru fiecare poziție a filmului se stabilește un anumit timp de deschidere a fantei. Înnegririle obținute după diferite durate de expunere se măsoară cu ajutorul microfotometrului (sau microdensitometrului) pe filmul developat.

b. *Detectori cu ionizare.* Un detector cu ionizare (camera de ionizare, contor proporțional, contor Geiger) este un tub umplut cu gaz (xenon sau kripton) în care se află un electrod central sub forma unui fir subțire, menținut la un anumit potențial pozitiv, celălalt electrod fiind un cilindru metalic. Radiația X pătrunde în interiorul detectorului printr-o fereastră din folie subțire de poliester tereftalat (Mylar) sau beriliu și produce ionizarea gazului. Absorbția razelor X în detectorii cu gaz are loc prin efect fotoelectric, în care un electron de pe un orbital interior este expulzat din atomul de gaz. Aceasta este urmată de emisia unui electron Auger sau a unui foton a radiației X de fluorescență, care este la rîndul lui absorbit de un alt atom producînd un alt fotoelectron ș.a.m.d. Electronii Auger și fotoelectronii sînt încetiniți rapid în gaz prin interacțiuni care generează mai mulți electroni liberi. La aplicarea unei diferențe de potențial între electrozii detectorului, electronii liberi generați de radiația X incidentă se deplasează spre anod (fir), iar ionii pozitivi spre catod, dînd naștere la un puls electric. Dacă diferența de potențial dintre electrozi este suficient de mare, electronii sînt accelerați în drumul lor spre anod producînd o avalanșă de electroni secundari și gazul de umplere capătă astfel funcția de „amplificator" al sarcinii electrice inițial create. Pentru un anumit domeniu de variație a diferenței de potențial dintre electrozii detectorului, coeficientul de amplificare al gazului de umplere este independent de ionizarea inițială, astfel că amplitudinea pulsului electric este proporțională cu energia fotonului X incident. Detectorii care au acest regim de funcționare se numesc contori proporționali (fig. 4.11 *a*); acești contori sînt cei mai utilizați în studiile de difracție a razelor X. Factorul de amplificare al

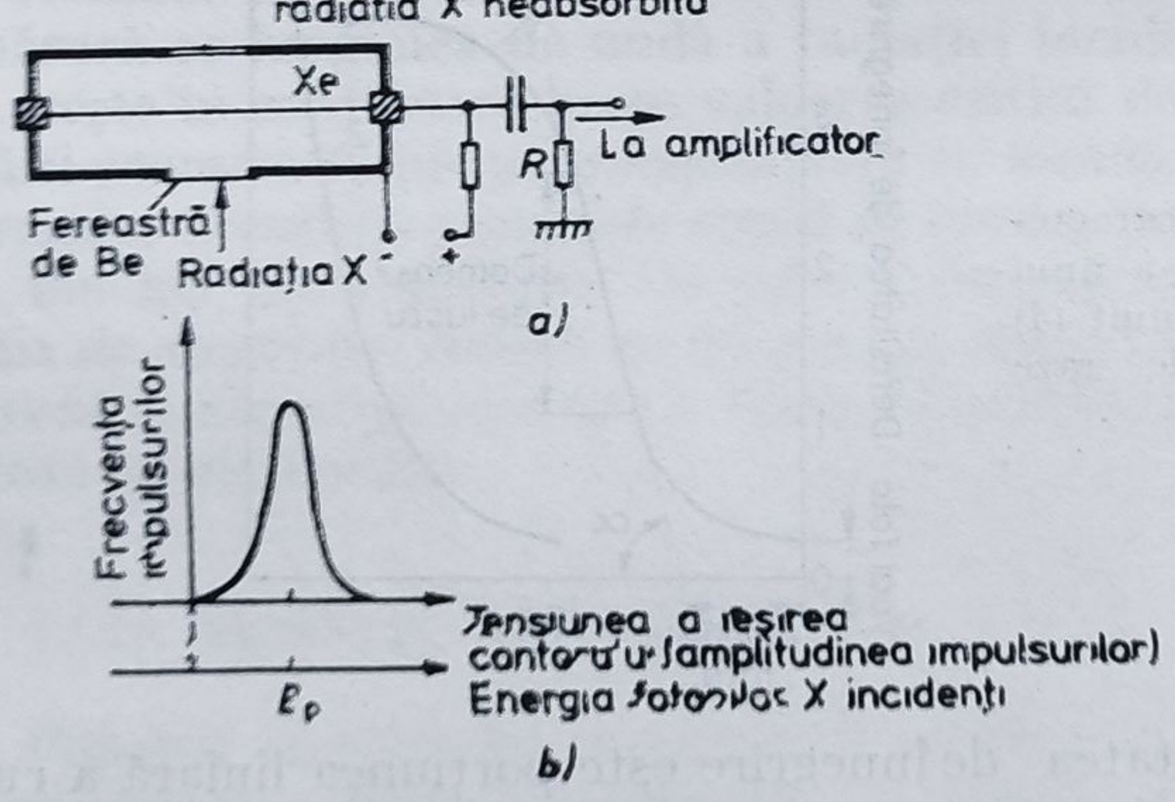


Fig. 4.11. — Schema contorului proporțional (*a*). Distribuția Gaussiană a amplitudinii pulsurilor obținute la absorbția fotonilor X de energie E_0(*b*).

gazului de umplere la detectorii proporționali este de aproximativ 10^4, ceea ce corespunde unui puls la ieșire de ordinul a 1 mV. Datorită fluctuațiilor în procesele de absorbție și de multiplicare, producerea unei ionizări în avalanșă este un proces statistic astfel că, atunci cînd o radiație X monocromatică este detectată cu un contor proporțional, amplitudinile pulsurilor nu sînt identice, ci reprezintă o distribuție de tip Gaussian în jurul valorii medii (fig. 4.11*b*).

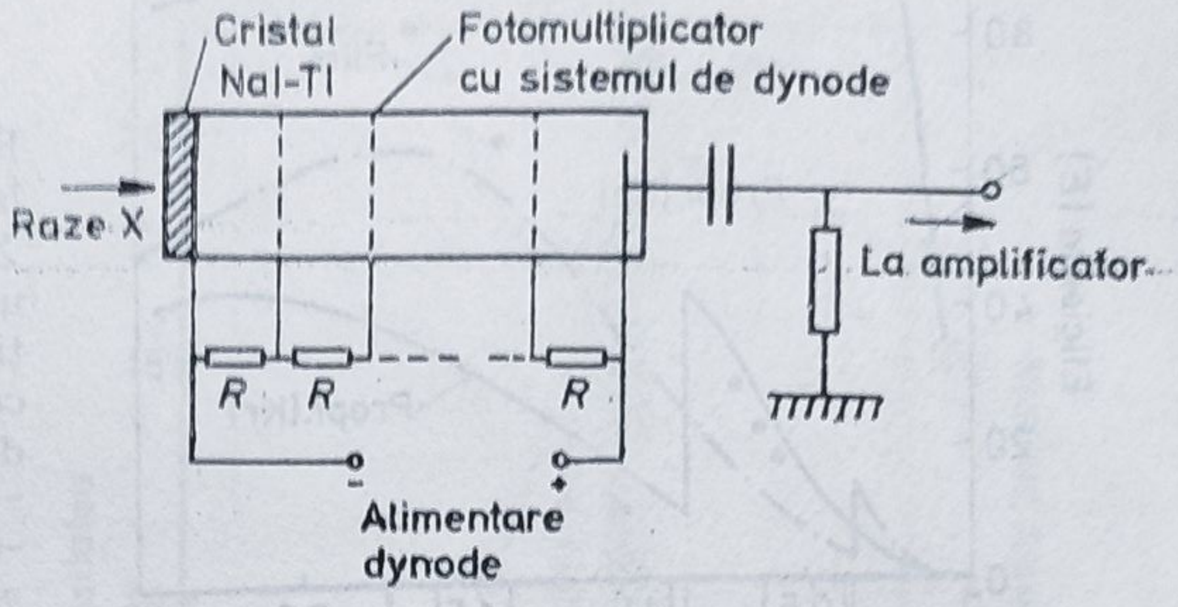


Fig. 4.12. — Schema unui contor cu scintilație.

c. *Detectori cu scintilație.* Un detector cu scintilație este constituit dintr-o substanță scintilatoare sub acțiunea razelor X și aflată în contact optic cu un fotomultiplicator conectat la o schemă electrică de alimentare și la un sistem de numărare a pulsurilor (fig. 4.12). Scintilatorii curent folosiți în domeniul razelor X sînt monocristalele de iodură de sodiu, iodură de potasiu sau iodură de cesiu, dopate cu taliu.

La absorbția unui foton X de către cristalul scintilator, acesta emite un număr de fotoni în spectrul vizibil, proporțional cu energia fotonului X absorbit. Impulsul luminos este transformat și amplificat de fotomultiplicator într-un puls electric, a cărui amplitudine este proporțională cu energia fotonului X absorbit.

Contorii cu scintilație și contorii proporționali au următoarele patru performanțe asemănătoare:

1. Amplitudinile pulsurilor produse de o radiație X monocromatică sînt supuse fluctuațiilor statistice, astfel că există o distribuție de tip Gaussian a acestor amplitudini în jurul unei valori medii.

2. Amplitudinea medie a pulsului este proporțională cu energia fotonului X incident.

3. „Timpul mort" (intervalul minim de timp care trebuie să separe absorbția a doi fotoni X incidenți pentru a putea fi observați distinct) este de aproximativ 0,2 μs atît pentru contorii proporționali cît și pentru contorii cu scintilație.

4. Curba de răspuns a vitezei de numărare în funcție de tensiunea aplicată între electrozii contorului prezintă, în ambele cazuri, un platou foarte plat, al cărui prag depinde de lungimea de undă a radiației X și de factorul de amplificare.

Un contor cu scintilație se deosebește de un contor proporțional prin următoarele:

1. La contorul cu scintilație eficiența numărării fotonilor X incidenți este de $90 \div 100\%$ pe un interval larg de lungimi de undă, incluzînd radiațiile AgK_α și MoK_α pentru care contorii proporționali umpluți cu xenon au o eficiență scăzută (fig. 4.13). (Eficiența E a unui detector este egală cu produsul dintre fracția f_T din radiația X transmisă prin fereastra detectorului și fracția f_A absorbită în porțiunea activă a detectorului: $E = f_T \cdot f_A$).

2. Rezoluția energetică este mai bună la contorii proporționali decît la contorii cu scintilație care au o distribuție Gaussiană a amplitudinii pulsurilor mult mai largă în jurul valorii medii.

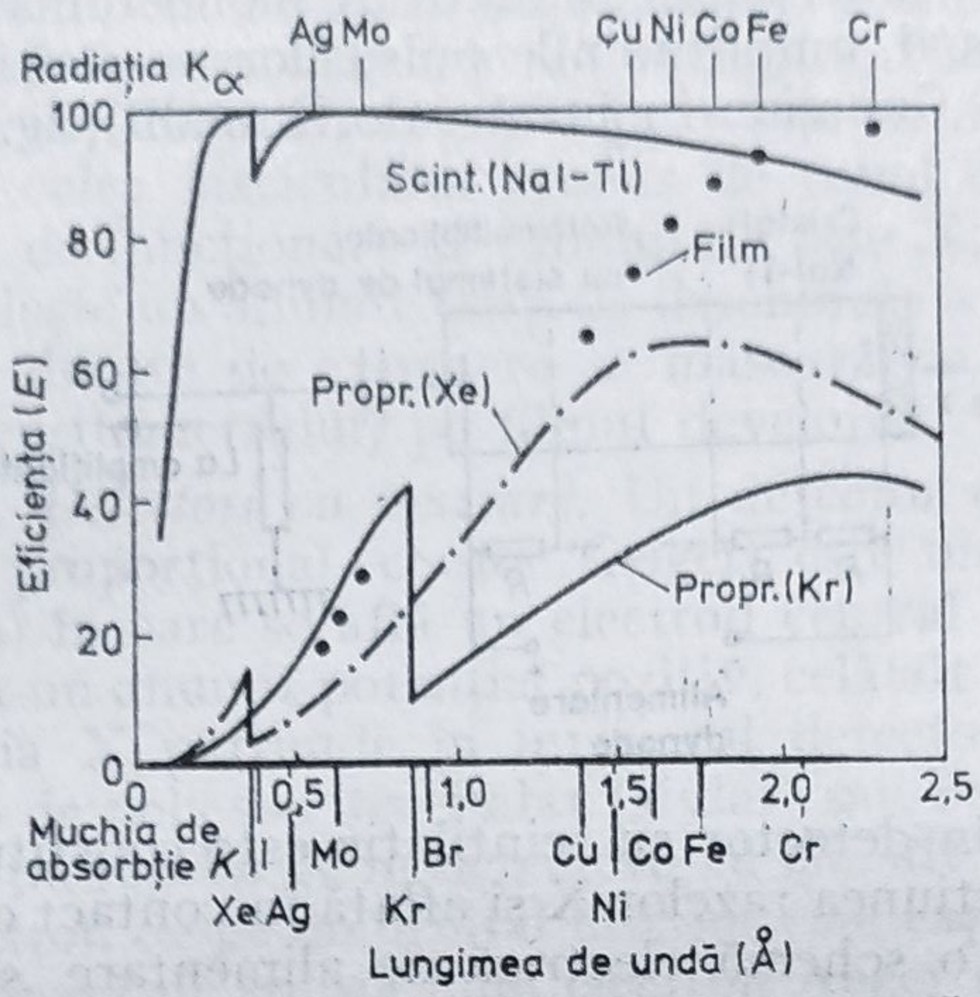


Fig. 4.13. — Eficiența calculată de numărare a fotonilor X în funcție de lungimea de undă pentru contorii proporționali cu kripton sau xenon, contor cu scintilație și filmul de raze X cu emulsie pe ambele fețe.

3. Contorii cu scintilație dau un fond mai mare.

d. *Detectori cu semiconductori*. Pentru detecția razelor X utilizate în studiile de difracție se folosesc detectori din cristale de siliciu dopate cu litiu Si(Li). Ca și în cazul detectorilor cu gaz, energia radiației X incidente pe un detector în stare solidă este transferată fotoelectronilor și electronilor Auger care disipă energia lor în mediul de detecție, generînd purtători de sarcină; la detectorii Si(Li) acești purtători de sarcină sînt perechile electron-gol. Numărul de perechi electron-gol generat de un foton al radiației X incidente este proporțional cu energia fotonului absorbit, astfel că amplitudinea pulsului electric, la ieșirea detectorului, este proporțională cu energia fotonului X absorbit.

Energia medie necesară formării unei perechi electron-gol este de 3,8 eV pentru siliciu (la temperatura de lucru de aproximativ 100 K) astfel că absorbția unui foton X generează un număr de purtători de sarcină electrică de 10 ori mai mare decît într-un contor proporțional. Cu toate acestea, amplitudinea pulsului electric la ieșirea din detector este de 10 ori mai mică decît în cazul contorului proporțional sau al contorului cu scintilație. De aceea detectorii cu semiconductori necesită amplificări mari și temperaturi de lucru joase (77K). Datorită temperaturii de lucru scăzute, fluctuațiile statistice în amplitudinile pulsurilor sînt mici astfel că detectorii cu semiconductori au o rezoluție energetică mult mai bună decît cea a contorilor proporționali.

4.1.1.5. OBȚINEREA RADIAȚIILOR X MONOCROMATICE

Radiațiile X, obținute cu ajutorul tuburilor de raze X pentru analize structurale, conțin atît spectrul continuu cît și spectrul caracteristic format din liniile K_β, K_{α_1}, K_{α_2} (uneori pot să apară și linii din seriile K sau L ale impurităților din anod). În multe tehnici de difracție, prezența spectrului continuu și a mai multor radiații caracteristice complică foarte mult interpretarea figurii de difracție și micșorează sensibilitatea metodei. Pentru evi-

tarea acestor dificultăți este indicată utilizarea unei radiații X cu un anumit grad de monocromatism. Există trei procedee de obținere a razelor X monocromatice: filtrarea, reflexia pe cristale și analiza discriminatorie a amplitudinii pulsurilor.

a. *Filtre selective de raze X*. Monocromatizarea prin folosirea filtrelor se bazează pe absorbția puternică a razelor X cu lungimi de undă mai mici

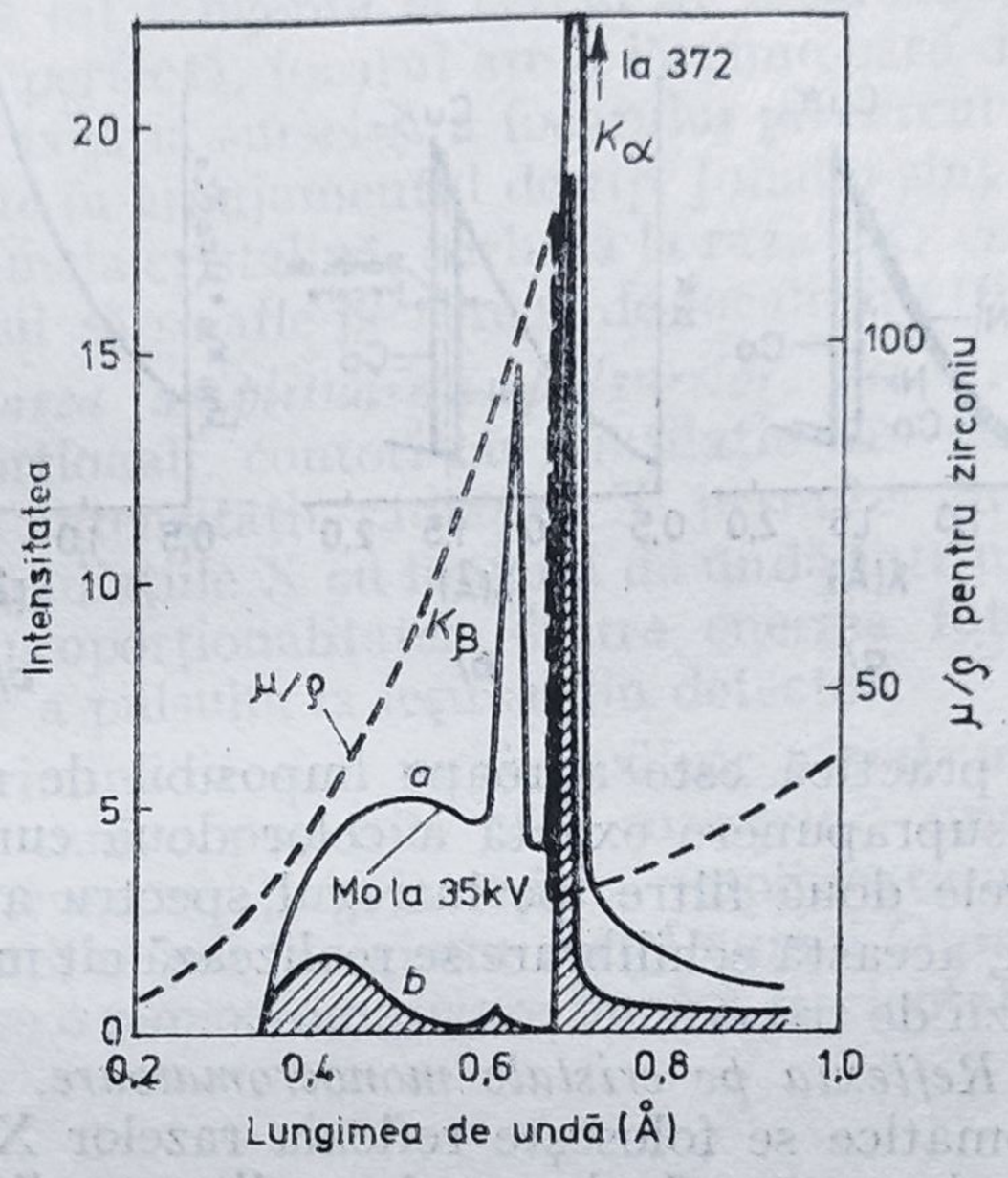


Fig. 4.14. — Curba absorbției pentru zirconiu suprapusă peste curba intensității radiației X emisă de un tub cu anod de molibden alimentat la 35 kV: *a* — fără filtru; *b* — cu filtru de zirconiu.

decît muchia de absorbție K a elementului absorbant. Pentru atenuarea radiației K_β și a unei părți din spectrul continuu se folosește un filtru dintr-un element (sau un compus al acestui element) care are muchia de absorbție K imediat sub lungimea de undă a dubletului K_{α_1}, K_{α_2} a radiației X. De exemplu, filtrarea radiației X emisă de un tub cu anod de molibden se face cu o folie de zirconiu. Muchia de absorbție K a zirconiului ($\lambda_K = 0{,}689$ Å) se află între lungimile de undă K_β și K_α ale molibdenului (fig. 4.14). Ca urmare, la trecerea razelor X prin folia de zirconiu, vor fi puternic absorbite radiațiile cu lungimi de undă mai mici decît $\lambda_K = 0{,}689$ Å (deci și radiația MoK_β cu $\lambda = 0{,}63$ Å), iar radiațiile cu lungimi de undă mai mari decît $\lambda_K = 0{,}689$ Å (deci și MoK_α cu $\lambda = 0{,}71$ Å) vor fi foarte puțin absorbite.

După alegerea corectă a materialului pentru atenuarea radiației K_β (tabelul 4.1), cu ajutorul relației (4.10) se calculează grosimea optimă a filtrului care face ca intensitatea radiației K_β să fie neglijabilă, fără a reduce prea mult intensitatea radiației K_α.

Radiația obținută prin folosirea unui filtru nu este monocromatică. Pentru obținerea unei radiații X mai apropiată de o radiație monocromatică se folosesc două filtre din materiale care au muchiile de absorbție K de o parte și de alta a lungimii de undă λ_{K_α} a radiației care urmează a fi filtrată. Un astfel de filtru a fost introdus de Ross și este cunoscut sub denumirea de filtru echilibrat. Să considerăm ca exemplu, filtrarea radiației CuK_α ($\lambda = 1{,}542$ Å) cu ajutorul unui filtru de Ni (muchia de absorbție K pentru Ni este 1,488 Å) și un filtru de Co (avînd muchia de absorbție K egală cu 1,608 Å). Variația cu lungimea de undă a coeficienților de absorbție μ pentru Ni și Co este reprezentată în figura 4.15 *a*. Alegînd grosimea celor două materiale absorbante

astfel încît, pentru lungimi de undă mai mici decît muchia de absorbție K pentru Ni, cele două curbe $\mu_{Ni}x_{Ni} = f_1(\lambda)$ și $\mu_{Co}x_{Co} = f_2(\lambda)$ să se suprapună (fig. 4.15*b*), exponentul absorbției rezultante din relația (4.10) este $\mu x = \mu_{Ni} \cdot x_{Ni} + \mu_{Co} \cdot x_{Co}$ (fig. 4.15 *c*). Din figura 4.15 *c* se observă că există o bandă de trecere pentru lungimile de undă cuprinse între cele două muchii de absorbție, în această bandă de trecere fiind și linia CuK_α.

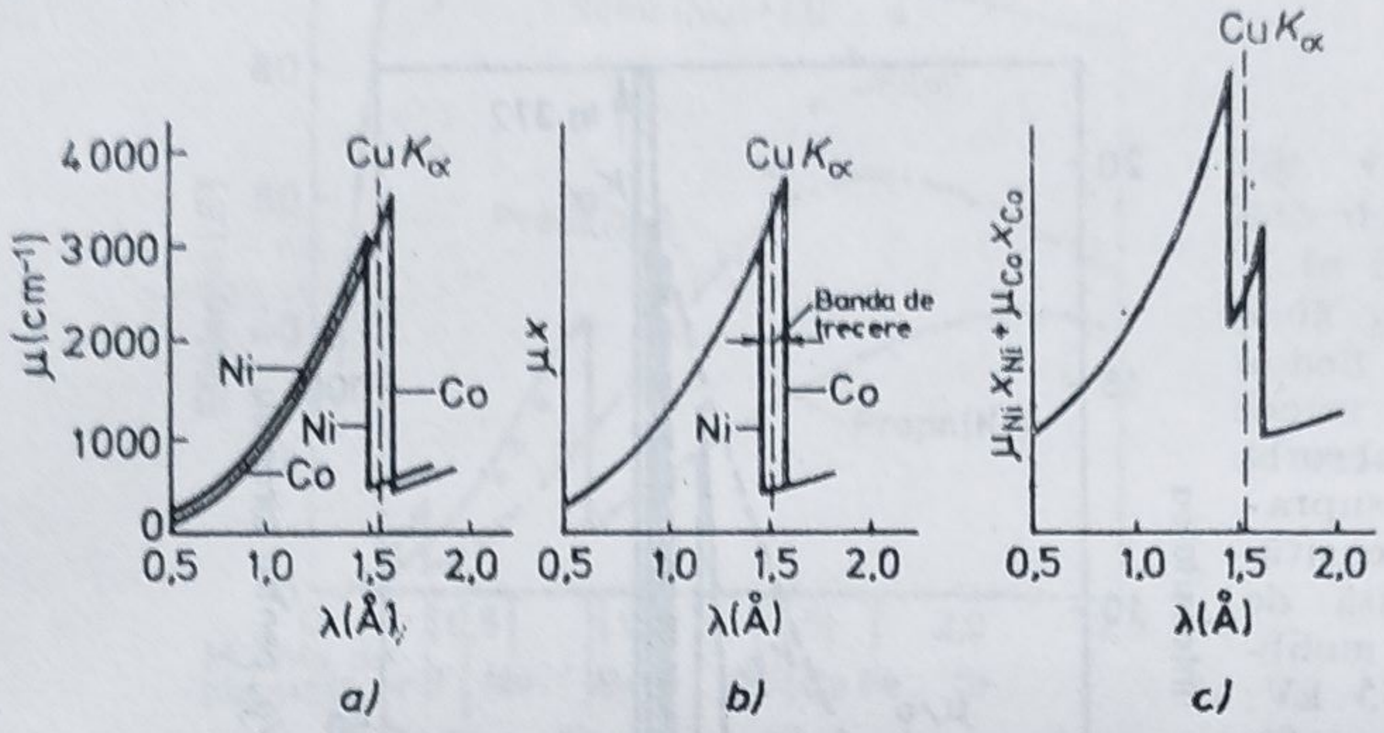


Fig. 4.15. — Filtru echilibrat (Ross) din nichel și cobalt pentru radiația CuK_α: *a* — coeficientul de asorbție μ în funcție de lungimea de undă; *b* — exponentul absorbției μx după echilibrare; *c* — suma exponenților de absorbție după echilibrare.

În practică este aproape imposibil de realizat o echilibrare perfectă, adică o suprapunere exactă a celor două curbe $\mu_1 x_1 = f_1(\lambda)$ și $\mu_2 x_2 = f_2(\lambda)$ pentru cele două filtre, pe întregul spectru a radiației X emisă de un tub. De aceea, această echilibrare se realizează cît mai bine posibil numai în vecinătate benzii de trecere.

b. *Reflexia pe cristale monocromatoare.* Pentru obținerea unor radiații monocromatice se folosește reflexia razelor X pe cristale numite monocromatoare. Această reflexie este în realitate o difracție a razelor X: raza difractată într-o anumită direcție de familia de plane (*hkl*) satisface condiția Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$, este monocromatică și servește ca radiație primară incidentă pentru studiile de difracție. Prin acest procedeu se obține o radiație care conține lungimile de undă ale dubletului K_α și unele armonici ale acestora (armonicile avînd însă intensități mult mai mici).

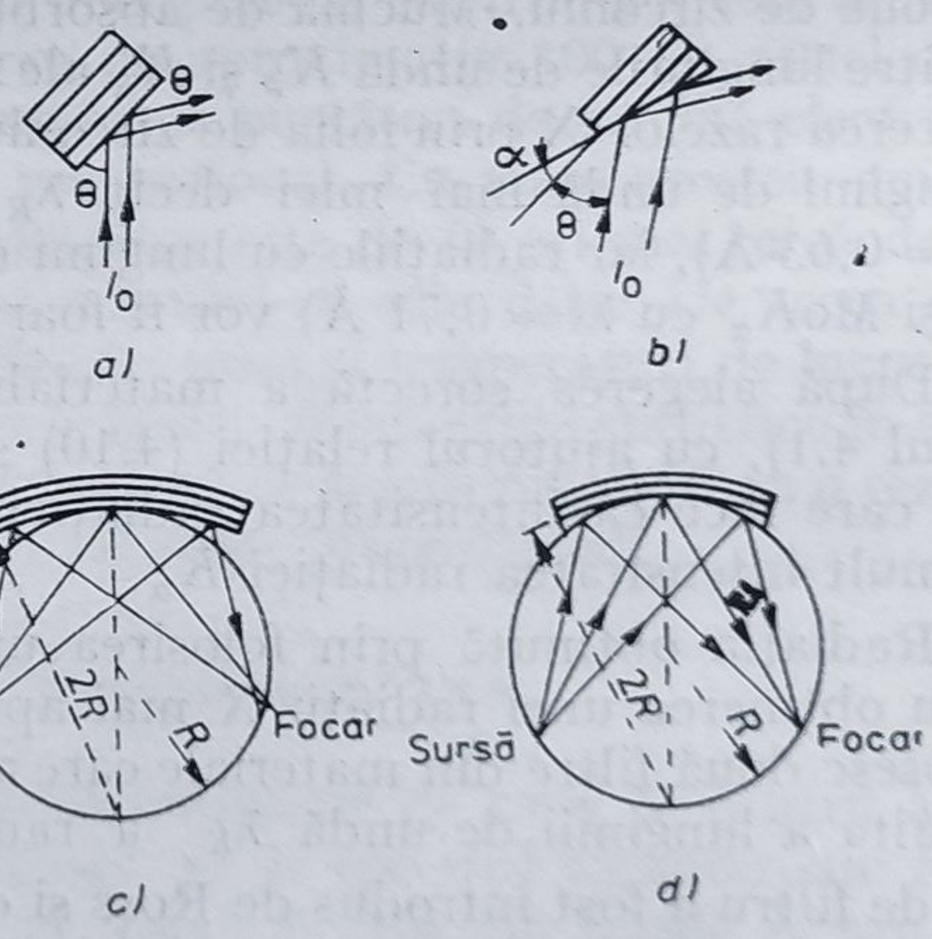


Fig. 4.16. — Tipuri de cristale monocromatoare: *a* — plan; *b* — sub formă de pană; *c* — curb Johann; *d* — curb Johannson.

În cazul monocromatorului cu cristal plan, monocristalul este tăiat sub forma unei lamele avînd suprafața paralelă cu planele (*hkl*) (fig. 4.16 *a*). Pentru obținerea unui fascicul monocromatic îngustat, Fankuchen a înlocuit lamela cristalină cu un cristal tăiat „în pană" (fig. 4.16*b*).

Înlocuirea cristalului plan cu un cristal curbat permite obținerea unei radiații monocromatice focalizată, mult mai intensă decît în cazul monocromatorului plan. În metoda Johann, lamela cristalină avînd planele atomice paralele cu o față, este curbată după un cilindru de rază $2R$ și este dispusă tangențial la un cilindru de focalizare cu raza R (fig. 4.16*c*). Această geometrie cilindrică permite folosirea unei surse liniare și obținerea unui fascicul monocromatic cu focar liniar, ambele paralele cu axa cilindrului. Deoarece planele cristaline nu sînt peste tot tangente la cercul de focalizare, așa cum este necesar pentru focalizarea perfectă, focarul are o lărgime care depinde de lungimea lamelei cristaline, de poziția sursei și a focarului pe cercul de focalizare. Aceste neajunsuri prezente în aranjamentul de tip Johann sînt eliminate în metoda Johannson la care lamela cristalină, curbată la raza $2R$, este șlefuită astfel încît, în secțiune, cristalul să se afle pe cercul de focalizare (fig. 4.16 *d*).

c. *Analiza și discriminarea amplitudinii pulsurilor*. Folosirea detectorilor cuantici (contori proporționali, contori cu scintilație sau detectori cu semiconductori) la măsurarea intensității radiației X permite înregistrarea numai a pulsurilor produse de radiațiile X cu lungimi de undă într-un interval dat. Aceasta se bazează pe proporționalitatea dintre energia fotonului X absorbit și amplitudinea medie a pulsului la ieșirea din detector.

Prin folosirea unui discriminator și a unui analizor a pulsurilor după amplitudine, pot fi numărate numai pulsurile care corespund unui anumit interval de tensiune (numit „fereastră") de la ieșirea amplificatorului detectorului. Din radiația X incidentă se pot înregistra astfel numai fotonii care au o anumită energie, realizîndu-se o monocromatizare bună a fasciculului de raze X incident.

4.1.2. CONDIȚIILE PENTRU DIFRACȚIA RAZELOR X

4.1.2.1. ECUAȚIILE LAUE

Fie un șir liniar de atomi distribuiți la egală distanță a unul de celălalt și un fascicul paralel de raze X incident sub unghi α_0 (fig. 4.17 *a*). Fiecare atom al șirului va împrăștia radiația X sub forma unor unde sferice care, prin interferență, vor da naștere la maxime și minime de difracție. Maximul de difracție se formează pe direcția α_H în care diferența de drum a razelor X împrăștiate coerent de atomi diferiți este un număr întreg H de lungimi de undă

$$A_iC_i - A_{i+1}B_{i+1} = a(\cos\alpha_H - \cos\alpha_0) = H\cdot\lambda, \qquad (4.15)$$

sau

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) = H\cdot\lambda, \qquad (4.15')$$

în care $\boldsymbol{s}_0$ și $\boldsymbol{s}$ sînt versorii direcțiilor de propagare a undei incidente și a undei împrăștiate, iar H este ordinul maximului de difracție ($H = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$).

Pentru fiecare valoare a lui H, condiția (4.15) se verifică pentru toate generatoarele conurilor avînd ca axă șirul de atomi, iar jumătatea unghiurilor la vîrf egală cu α_H (fig. 4.17 *b*).

La un cristal tridimensional al unui element chimic, atomii sînt dispuși regulat după trei direcții Ox, Oy, Oz la distanțe a, b și respectiv c (muchiile celulei primitive). În acest caz, maxime de difracție se observă în acele direcții

pentru care sînt satisfăcute simultan trei condiții de forma (4.15):

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha_H - \cos\alpha_0) &= H\cdot\lambda,\\ b(\cos\beta_K - \cos\beta_0) &= K\cdot\lambda,\\ c(\cos\gamma_L - \cos\gamma_0) &= L\cdot\lambda, \end{aligned} \tag{4.16}$$

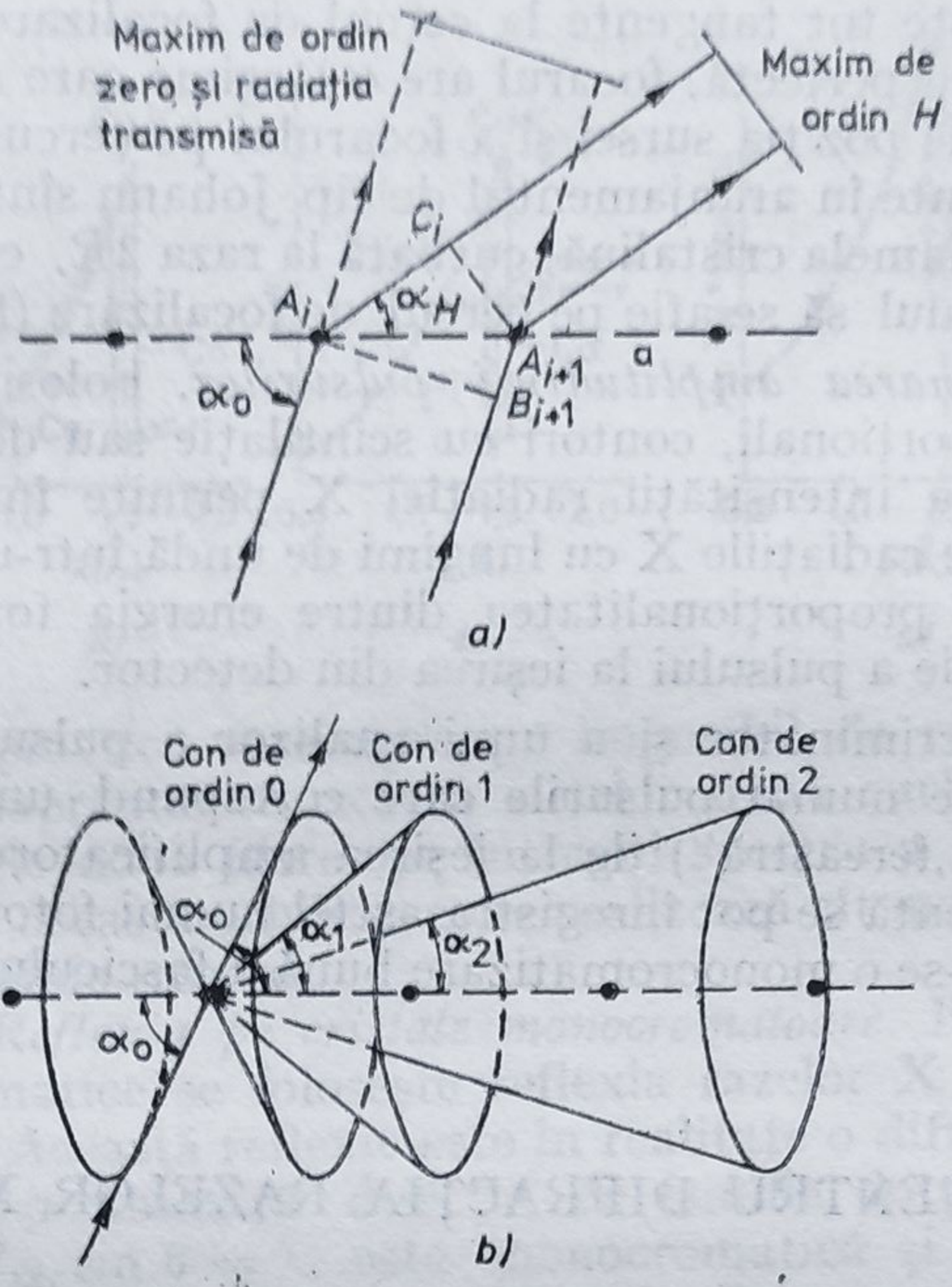


Fig. 4.17. — Condițiile pentru difracția razelor X de un șir liniar de atomi (a); reprezentarea schematică a conurilor de difracție pentru un șir liniar de atomi (b).

sau:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}\,(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) &= H\cdot\lambda,\\ \boldsymbol{b}\,(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) &= K\cdot\lambda,\\ \boldsymbol{c}\,(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) &= L\cdot\lambda. \end{aligned} \tag{4.16'}$$

Relațiile (4.16) sau (4.16′) sînt ecuațiile Laue.

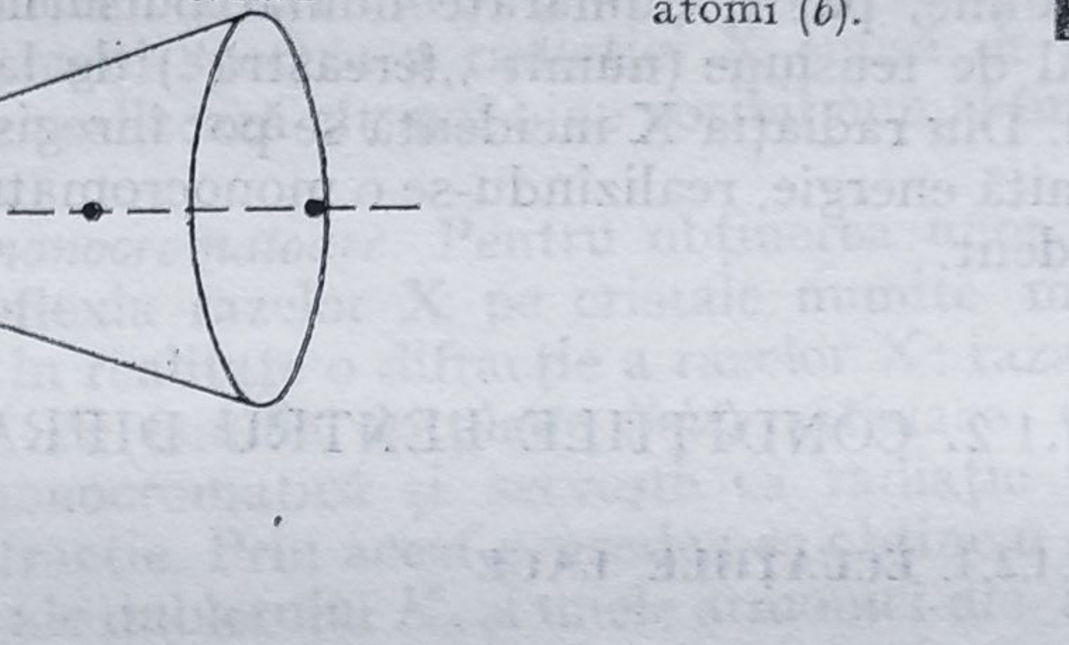


Fig. 4.18. — Reprezentarea schematică a conurilor de difracție pentru trei șiruri de atomi dispuși după axele Ox, Oy, Oz (a). Intersecția conurilor de difracție cu un plan normal la Oz; punctele de intersecție simultană a celor trei curbe reprezintă maxime de difracție (b)

Prin analogie cu cazul șirului liniar de atomi, pentru orice triplet de numere întregi HKL, fiecare din relațiile (4.16) este verificată individual de punctele dispuse pe cîte un con coaxial cu Ox, Oy respectiv Oz (fig. 4.18 a),

sistemul de ecuații (4.16) fiind satisfăcut de punctele de intersecție simultană ale acestor trei conuri. Figura de difracție pe un plan (film fotografic) normal la axa Oz se obține prin intersecția acestui plan cu cele trei familii de conuri coaxiale cu Ox, Oy și respectiv Oz, corespunzătoare diferitelor valori posibile pentru HKL. Pentru cristalele la care $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (cu α, β, γ s-au notat unghiurile făcute de muchiile a, b, c ale celulei primitive), intersecția acestui plan, normal la Oz, cu familia de conuri coaxiale cu Ox sau Oy reprezintă familii de hiperbole echilatere, iar intersecția planului cu familia de conuri coaxiale cu Oz reprezintă cercuri concentrice (fig. 4.18 *b*). Ecuațiile Laue (4.16) sînt satisfăcute de punctele de intersecție simultană a celor trei familii de curbe; în aceste puncte există maxime de interferență și ele formează figura de difracție.

Între cosinii directori ai unei direcții oarecare, de exemplu $\cos\alpha_H$, $\cos\beta_K$, $\cos\gamma_L$ și unghiurile α, β, γ dintre axele cristalografice, există relația

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta & \cos\alpha_H \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha & \cos\beta_K \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 & \cos\gamma_L \\ \cos\alpha_H & \cos\beta_K & \cos\gamma_L & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.17)$$

care, pentru cazul $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, se scrie

$$\cos^2\alpha_H + \cos^2\beta_K + \cos^2\gamma_L = 1. \qquad (4.17')$$

Pentru o direcție dată a fasciculului de raze X incident pe un cristal fix (α_0, β_0, γ_0 — constante), sistemul format de ecuațiile (4.16), (4.17) este compatibil dacă se consideră λ variabil; pentru aceasta este necesară utilizarea radiațiilor X din spectrul continuu. În cazul folosirii unui fascicul de raze X monocromatic, compatibilitatea sistemului (4.16), (4.17) se realizează prin modificarea orientării cristalului față de direcția razelor X incidente (prin oscilația cristalului sau prin rotirea lui), adică făcînd variabile unghiurile α_0, β_0, γ_0 care satisfac și ele o relație de forma (4.17).

4.1.2.2. RELAȚIA BRAGG

Difracția razelor X pe cristale a fost explicată de Bragg în termenii unei „reflexii" a razelor X pe un set de plane atomice paralele. Figura 4.19 reprezintă o secțiune printr-o serie de plane atomice paralele de indici (hkl) separate

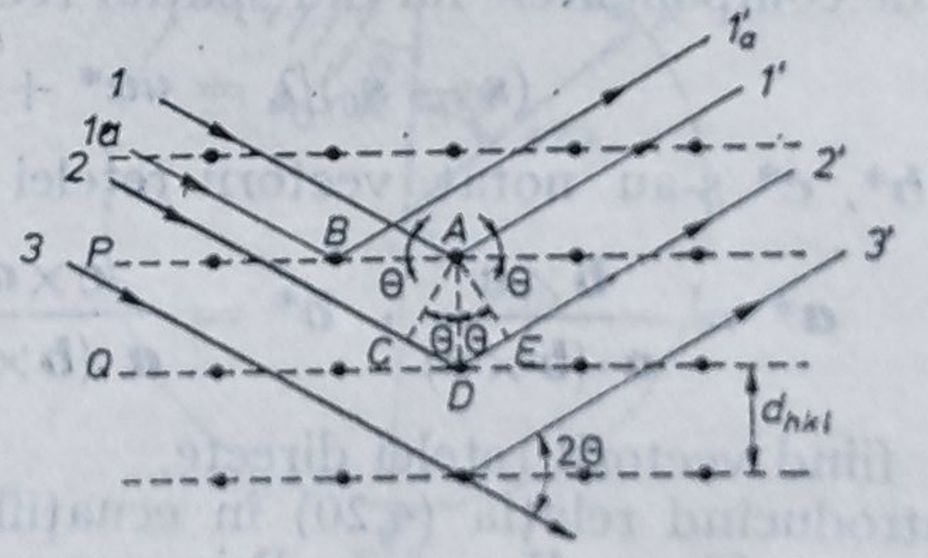


Fig. 4.19. — Reflexia razelor X pe planele cristaline (hkl).

prin distanța interplanară d_{hkl}. Pe aceste plane atomice cade, sub un unghi de incidență θ, un fascicul de raze X perfect paralel și perfect monocromatic. Razele X incidente sînt împrăștiate coerent de atomi în toate direcțiile;

sistemul de ecuații (4.16) fiind satisfăcut de punctele de intersecție simultană ale acestor trei conuri. Figura de difracție pe un plan (film fotografic) normal la axa Oz se obține prin intersecția acestui plan cu cele trei familii de conuri coaxiale cu Ox, Oy și respectiv Oz, corespunzătoare diferitelor valori posibile pentru HKL. Pentru cristalele la care $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ (cu α, β, γ s-au notat unghiurile făcute de muchiile a, b, c ale celulei primitive), intersecția acestui plan, normal la Oz, cu familia de conuri coaxiale cu Ox sau Oy reprezintă familii de hiperbole echilatere, iar intersecția planului cu familia de conuri coaxiale cu Oz reprezintă cercuri concentrice (fig. 4.18 *b*). Ecuațiile Laue (4.16) sînt satisfăcute de punctele de intersecție simultană a celor trei familii de curbe; în aceste puncte există maxime de interferență și ele formează figura de difracție.

Între cosinii directori ai unei direcții oarecare, de exemplu $\cos \alpha_H$, $\cos \beta_K$, $\cos \gamma_L$ și unghiurile α, β, γ dintre axele cristalografice, există relația

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta & \cos\alpha_H \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha & \cos\beta_K \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 & \cos\gamma_L \\ \cos\alpha_H & \cos\beta_K & \cos\gamma_L & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.17)$$

care, pentru cazul $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, se scrie

$$\cos^2 \alpha_H + \cos^2 \beta_K + \cos^2 \gamma_L = 1. \qquad (4.17')$$

Pentru o direcție dată a fasciculului de raze X incident pe un cristal fix (α_0, β_0, γ_0 — constante), sistemul format de ecuațiile (4.16), (4.17) este compatibil dacă se consideră λ variabil; pentru aceasta este necesară utilizarea radiațiilor X din spectrul continuu. În cazul folosirii unui fascicul de raze X monocromatic, compatibilitatea sistemului (4.16), (4.17) se realizează prin modificarea orientării cristalului față de direcția razelor X incidente (prin oscilația cristalului sau prin rotirea lui), adică făcînd variabile unghiurile α_0, β_0, γ_0 care satisfac și ele o relație de forma (4.17).

4.1.2.2. RELAȚIA BRAGG

Difracția razelor X pe cristale a fost explicată de Bragg în termenii unei „reflexii" a razelor X pe un set de plane atomice paralele. Figura 4.19 reprezintă o secțiune printr-o serie de plane atomice paralele de indici (hkl) separate

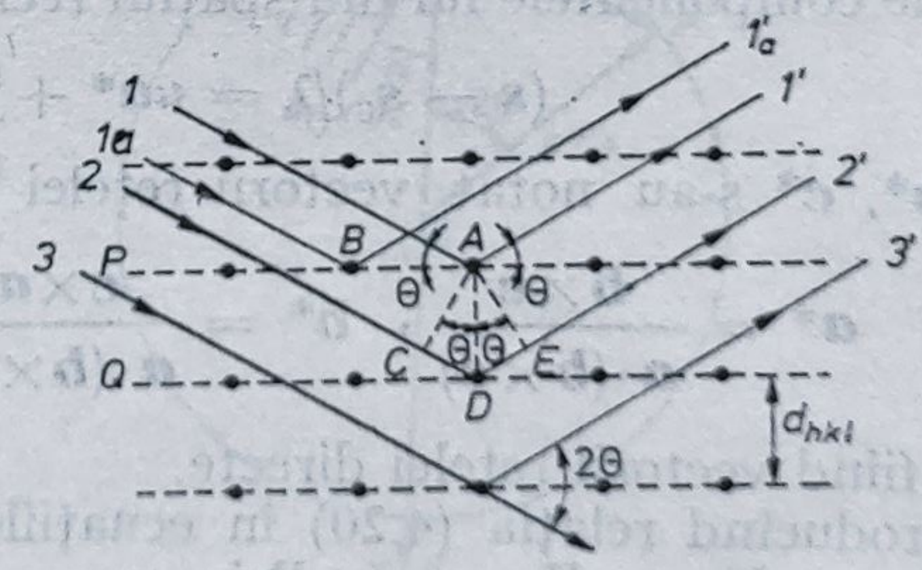


Fig. 4.19. — Reflexia razelor X pe planele cristaline (hkl).

prin distanța interplanară d_{hkl}. Pe aceste plane atomice cade, sub un unghi de incidență θ, un fascicul de raze X perfect paralel și perfect monocromatic. Razele X incidente sînt împrăștiate coerent de atomi în toate direcțiile;

pentru anumite direcții razele X împrăștiate coerent sînt în fază și vor da naștere, prin interferența lor constructivă, la o radiație X difractată. Să vedem care este condiția pentru a obține o radiație X difractată într-o direcție care să facă un unghi de reflexie θ egal cu unghiul de incidență. Din figura 4.19 se observă că în acest caz razele *1'* și *1'a* sînt în fază (diferența de drum, calculată cu relația (4.15), este egală cu zero). Analog, razele X împrăștiate în direcție paralelă cu *1'* de către toți atomii planului *P*, sînt în fază și vor contribui prin interferența lor constructivă la radiația difractată. Aceasta are loc separat pentru oricare din planele (*hkl*) și mai rămîne de găsit condiția interferenței constructive a razelor X împrăștiate de atomi din plane diferite. Diferența de drum dintre razele (*1*, *1'*) și (*2*, *2'*) împrăștiate de atomii *A*, respectiv *D*, aparținînd planelor atomice succesive *P*, respectiv *Q*, este (fig. 4.19): $\Delta = CD + DE = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$. Razele X împrăștiate *1'* și *2'* vor fi în fază dacă această diferență de drum este egală cu un număr întreg de lungimi de undă, adică

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda. \tag{4.18}$$

Această relație, cunoscută sub denumirea de relația Bragg, reprezintă condiția pentru a avea un maxim de difracție. Numărul întreg n se numește ordinul reflexiei și poate lua orice valoare întreagă pentru care $\sin\theta \leqslant 1$. Prin urmare pentru valori date ale lui λ și d_{hkl}, pot exista cîteva unghiuri de incidență θ_1, θ_2, θ_3,... corespunzînd lui $n = 1,2,3,\ldots$ la care poate apare difracția razelor X.

Scriind relația Bragg sub forma

$$2\frac{d_{hkl}}{n} \sin\theta = \lambda$$

se poate considera o reflexie de ordin n pe planele (*hkl*), cu distanța interplanară d_{hkl}, ca fiind o reflexie de ordinul 1 pe planele, reale sau fictive, (*HKL*), cu $H=nh$, $K=nk$, $L=nl$, aflate la distanța $d_{HKL} = d_{hkl}/n$. Cu această convenție, relația Bragg se scrie sub forma

$$2d_{HKL} \cdot \sin\theta = \lambda. \tag{4.19}$$

4.1.2.3. TABLOUL GEOMETRIC AL DIFRACȚIEI RAZELOR X ÎN SPAȚIUL RECIPROC

În spațiul reciproc, ecuațiile Laue (4.16) pot fi exprimate printr-o singură relație vectorială, care se poate obține ușor exprimînd vectorul $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$ în funcție de componentele lui din spațiul reciproc

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = u\mathbf{a}^* + v\mathbf{b}^* + w\mathbf{c}^*, \tag{4.20}$$

cu $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ s-au notat vectorii rețelei reciproce, definiți prin relațiile:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{\mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{\mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c})}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{\mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c})}, \tag{4.21}$$

$\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, fiind vectorii rețelei directe.

Introducînd relația (4.20) în ecuațiile Laue (4.16') și folosind (4.21) se obține $u=H$, $v=K$, $w=L$. Prin urmare, cele trei ecuații Laue (4.16') sînt echivalente cu egalitatea vectorială

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{r}^*_{HKL}, \tag{4.22}$$

în care prin $\boldsymbol{r}^*_{HKL}$ s-a notat vectorul de poziție, în spațiul reciproc, de componente $H\boldsymbol{a}^*$, $K\boldsymbol{b}^*$, $L\boldsymbol{c}^*$; acest vector este perpendicular pe familia de plane avînd indicii HKL, iar mărimea lui este egală cu inversul distanței d_{HKL} dintre planele acestei familii, adică $|\boldsymbol{r}^*_{HKL}| = 1/d_{HKL}$. Dacă numerele H, K, L au cel mai mare divizor comun egal cu n, adică $H=nh$, $K=nk$, $L=nl$, cu h, k, l numere întregi, prime între ele, atunci $d_{hkl} = nd_{HKL}$ și $\boldsymbol{r}^*_{HKL} = n\boldsymbol{r}^*_{hkl}$.

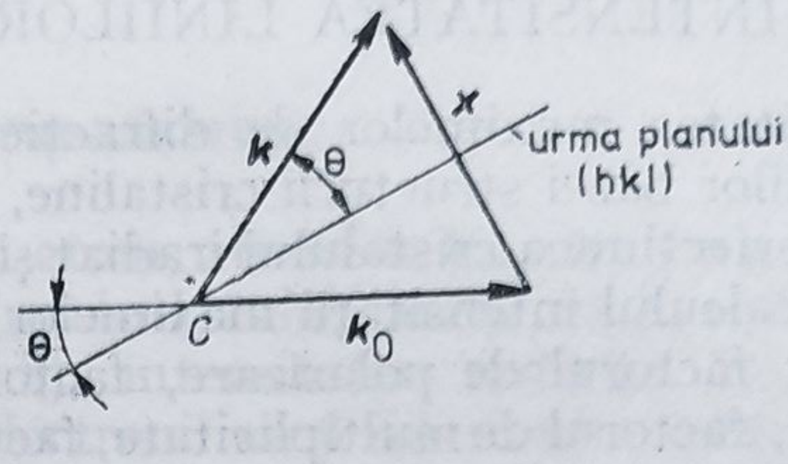


Fig. 4.20. — Reprezentarea geometrică a condiției de difracție. (planul (hkl) este perpendicular pe planul figurii).

Relația (4.22) exprimă legătura dintre diferența vectorilor de undă a undei incidente $\boldsymbol{k}_0 = (2\pi/\lambda)\cdot\boldsymbol{s}_0$ și a undei difractate $\boldsymbol{k} = (2\pi/\lambda)\cdot\boldsymbol{s}$ și vectorii rețelei reciproce

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 = 2\pi\boldsymbol{r}^*_{HKL} = 2\pi n\boldsymbol{r}^*_{hkl}. \qquad (4.22')$$

Din figura 4.20, care reprezintă vectorial relația (4.22'), se observă că raza incidentă, raza difractată și normala la planul cristalin (hkl) se găsesc în același plan, iar planul cristalin (hkl) bisectează unghiul definit de vectorii $\boldsymbol{k}_0$, $\boldsymbol{k}$; cele două raze, incidentă și difractată, sînt egal înclinate față de planul cristalin (hkl). Notînd cu 2θ unghiul de difracție (unghiul dintre prelungirea razei incidente și raza difractată, adică unghiul dintre $\mathbf{s}_0$ și $\mathbf{s}$), relația (4.22) se scrie (ridicînd mai întîi la pătrat și apoi luînd radicalul de ordinul doi)

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{n}{d_{hkl}},$$

care este tocmai relația Bragg (4.18).

O interpretare geometrică a condiției de difracție se obține cu ajutorul construcției Ewald. Fie AO direcția unui fascicul de raze X paralel și monocromatic, incident pe planele HKL și OB direcția fasciculului difractat (fig. 4.21). În rețeaua reciprocă, planele HKL sînt reprezentate printr-un nod care se află pe normala la planele HKL la distanța $r^*_{HKL} = 1/d_{HKL}$ de un punct

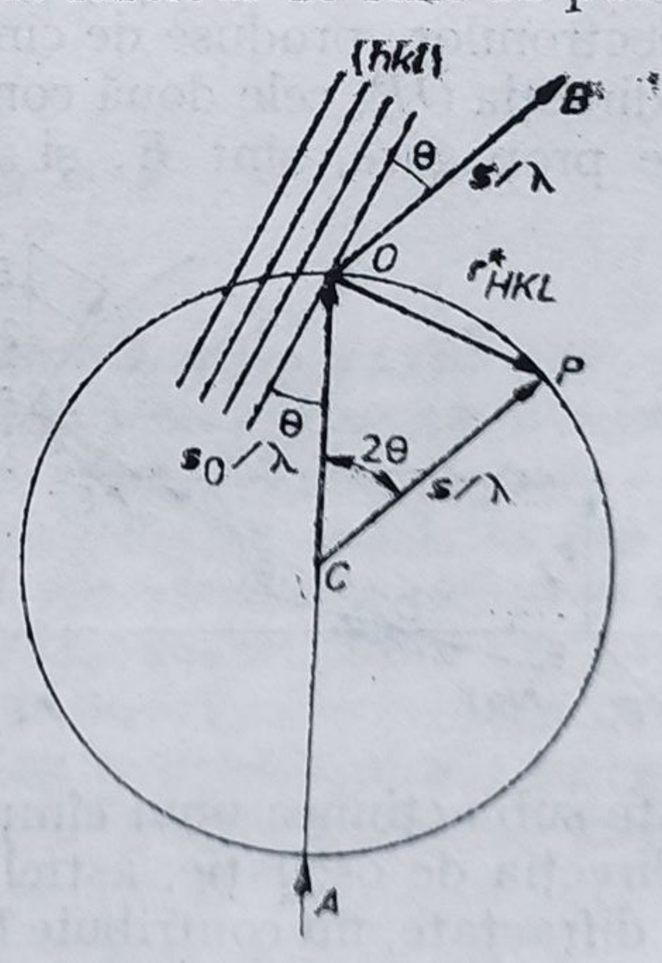


Fig. 4.21. — Construcția Ewald (familia de plane (hkl) este perpendiculară pe planul figurii).

origine O. Prin punctul O se duce sfera de rază $1/\lambda$ cu centrul în C aflat pe AO, numită sferă Ewald. Din figura 4.21 și relația (4.22) rezultă că condiția necesară ca raza reflectată OB să reprezinte un maxim de difracție este ca nodul P al rețelei reciproce, reprezentat prin vectorul de poziție $\boldsymbol{r}^*_{HKL} = n\boldsymbol{r}^*_{hkl}$, să se afle pe sfera Ewald.

4.1.3. INTENSITATEA LINIILOR DE DIFRACȚIE

Intensitatea maximelor de difracție depinde de unghiul de difracție, natura atomilor bazei structurii cristaline, aranjamentul atomilor în structura cristalină, perfecțiunea cristalului iradiat și de metoda experimentală utilizată. Ca urmare, calculul intensității maximelor de difracție ia în considerare următorii factori: factorul de polarizare, factorul atomic de împrăștiere, factorul de structură, factorul de multiplicitate, factorul Lorentz, factorul de absorbție și factorul de temperatură. Dintre acești factori, numai factorul Lorentz și factorul de absorbție depind de metoda experimentală de difracție utilizată.

4.1.3.1. FACTORUL DE POLARIZARE

Radiația X emisă de o sursă oarecare este nepolarizată, adică vectorul cîmp electric $\boldsymbol{E}$ al undei electromagnetice oscilează în orice direcție din planul normal la direcția de propagare. După orice împrăștiere sau difracție, radiația X este polarizată mai mult sau mai puțin, în funcție de unghiul de împrăștiere (difracție). Potrivit teoriei lui J. J. Thomson a împrăștierii coerente a razelor X de către electroni, intensitatea radiației împrăștiate este proporțională cu $(1 + \cos^2 2\theta)/2$, numit factor de polarizare (relația (4.8)).

Fie un fascicul primar, nepolarizat, de raze X incident sub un unghi θ pe planele (hkl) ale unui cristal (fig. 4.22). Pentru acest fascicul, vectorul cîmp electric $\boldsymbol{E}$ poate fi descompus în două componente respectiv perpendiculare, una orizontală $\boldsymbol{E}_x$ și una verticală $\boldsymbol{E}_z$, astfel că $E^2 = E_x^2 + E_z^2$ și deoarece $\boldsymbol{E}$ are o orientare întîmplătoare în jurul direcției de propagare, în medie $E_x^2 = E_z^2 = (1/2)E^2$. Radiația X este împrăștiată de electroni ca urmare a oscilațiilor forțate ale electronilor, produse de cîmpul electric $\boldsymbol{E}$. De-a lungul unei raze difractate în direcția OP, cele două componente ale cîmpului electric, normale la direcția de propagare, sînt E_x și $E_z \cos 2\theta$. (Un electron care execută

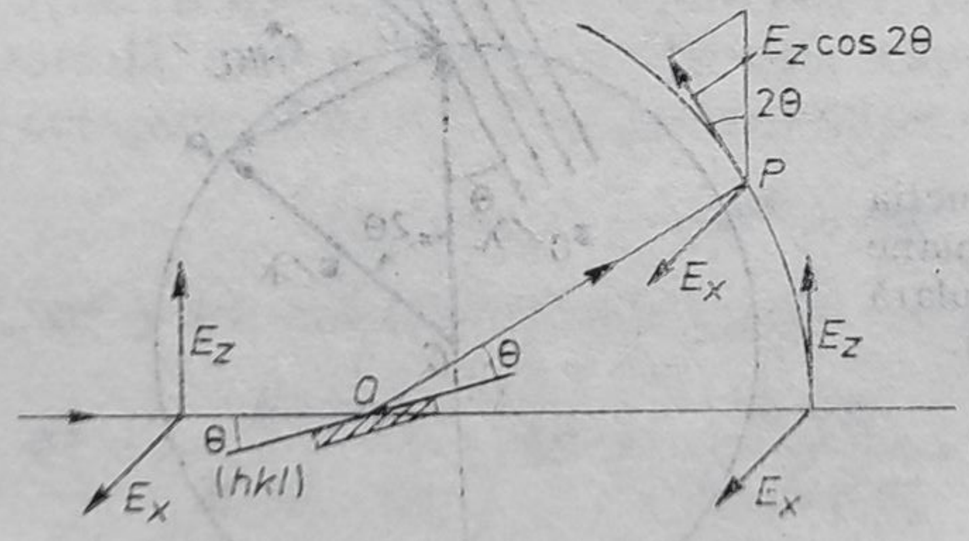


Fig. 4.22. — Polarizarea unei raze X difractate.

oscilații forțate sub acțiunea unui cîmp electric, nu radiază energie în direcție paralelă cu direcția de oscilație, astfel că componenta $E_z \sin 2\theta$, paralelă cu direcția razei difractate, nu contribuie la împrăștierea razelor X.) Intensitatea radiației X difractate (împrăștiate) sub unghiul 2θ este proporțională cu $E_x^2 + E_z^2 \cos^2 2\theta$, adică

$$I \sim E^2 \cdot (1 + \cos^2 2\theta)/2.$$

Factorul de polarizare $(1+\cos^2 2\theta)/2$ este comun tuturor metodelor de difracție a razelor X, cu excepția cazului cînd se utilizează raze X monocromatizate cu ajutorul cristalelor monocromatoare. În acest ultim caz, factorul de polarizare este mai complicat și depinde de aranjamentul experimental folosit. În tehnica pulberilor cristaline cu cristal monocromator, factorul de polarizare are expresia $(1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta)/(1+\cos^2 2\theta_m)$, în care $2\theta_m$ se referă la unghiul de difracție pe cristalul monocromator.

4.1.3.2. FACTORUL ATOMIC DE ÎMPRĂȘTIERE

Cînd o radiație X întîlnește un atom, atunci la împrăștierea coerentă vor participa toți electronii atomului (nucleul avînd masa mult mai mare decît a electronului, potrivit relației (4.8), intensitatea radiației împrăștiată de nucleu este neglijabilă). Deoarece electronii au o distribuție spațială în atom, între undele împrăștiate de diferiți electroni ai atomului există diferențe de drum. Ca urmare a interferenței acestor unde, amplitudinea rezultantă a undelor împrăștiate de cei Z electroni ai atomului va fi mai mică decît produsul dintre Z și amplitudinea undei împrăștiate de un electron. Pentru descrierea „eficienței" împrăștierii coerente a razelor X de către un atom, într-o direcție dată, se definește factorul atomic de împrăștiere f_0 ca fiind raportul între amplitudinea undei împrăștiate de un atom și amplitudinea undei împrăștiată de un electron.

Factorul atomic de împrăștiere depinde de distribuția electronilor în atom, potrivit relației

$$f_0 = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin \Phi r}{\Phi r} \, dr, \tag{4.23}$$

în care $\Phi = (4\pi \sin \theta)/\lambda$, cu 2θ unghiul de împrăștiere. Cantitatea $U(r)dr$ este interpretată în teoria clasică ca fiind probabilitatea de a găsi un electron în pătura sferică din jurul nucleului, mărginită de sferele cu razele r și $r+dr$ și cu centrul în centrul nucleului, astfel că

$$\int_0^\infty U(r) \, dr = Z.$$

Din relația (4.23) rezultă că f_0 este o funcție de $(\sin \theta)/\lambda$ și ia valoarea maximă Z pentru direcția de împrăștiere în sensul propagării radiației incidente $(2\theta=0)$. Valorile calculate ale factorului atomic de împrăștiere f_0 sînt tabelate sau reprezentate grafic în funcție de $(\sin\theta)/\lambda$ (fig. 4.23). Aceste valori pentru f_0 sînt obținute în ipoteza că electronii din atom sînt electroni liberi, ceea ce constituie o aproximație bună pentru multe cazuri. Cînd este necesară cunoașterea mai precisă a factorului atomic de împrăștiere trebuie să se țină seama de energia de legătură a electronilor aflați pe diferite nivele energetice în atom. În acest caz factorul atomic de împrăștiere poate fi pus sub forma numărului complex

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'', \tag{4.24}$$

în care f_0 este factorul atomic de împrăștiere în ipoteza că electronii din atom ar fi electroni liberi, iar $\Delta f'$ și $\Delta f''$ reprezintă partea reală și partea imaginară

a corecţiilor de dispersie. Aceste corecţii reprezintă efectul deosebirilor în diferenţele de fază dintre undele incidente şi cele împrăştiate de electronii slab legaţi şi de electronii puternic legaţi în atom. Valorile corecţiilor de dispersie $\Delta f'$ şi $\Delta f''$, pentru atomii unui element dat şi pentru o valoare dată, depind de lungimea de undă a radiaţiei X împrăştiată, prezentînd discontinuităţi pentru

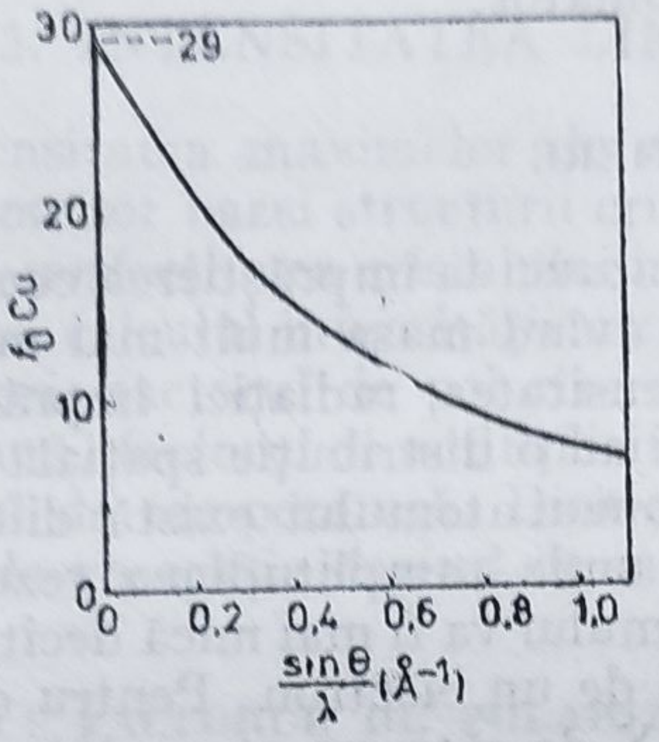


Fig. 4.23. — Factorul atomic de împrăştiere pentu cupru.

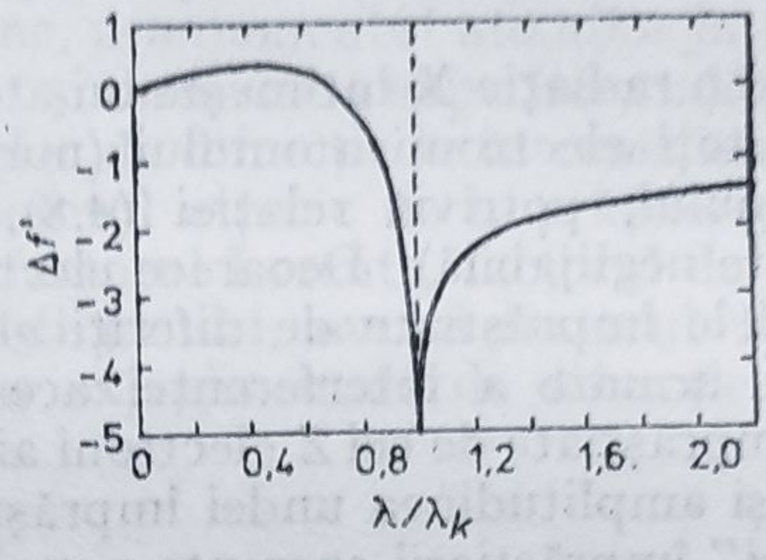


Fig. 4.24. — Variaţia părţii reale $\Delta f'$ a corecţiei de dispersie în funcţie de λ/λ_k.

radiaţii cu lungimi de undă apropiate de muchiile de absorbţie (fig. 4.24). De exemplu, dacă radiaţia X incidentă are lungimea de undă apropiată de muchia de absorbţie K (λ_k), electronii de pe pătura K vor împrăştia razele X în opoziţie de fază cu restul electronilor, contribuţia lor fiind deci negativă.

4.1.3.3. FACTORUL DE STRUCTURĂ

Rezultatul interferenţei constructive a razelor X împrăştiate de diferiţi atomi depinde de natura şi poziţia acestor atomi. Ca urmare, tabloul de difracţie (numărul şi intensitatea maximelor de difracţie) pentru structurile cristaline complexe este diferit de acela pentru structurile simple cu reţea primitivă şi avînd baza formată dintr-un singur atom. Deoarece orice cristal se obţine printr-o repetare în spaţiu a celulei elementare corespunzătoare, este suficient a examina modul în care atomii dintr-o celulă elementară afectează intensitatea razelor X difractate.

Să presupunem că celula elementară a unei structuri cristaline conţine q atomi a căror distribuţie spaţială, într-un sistem de coordonate avînd axele după muchiile $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ ale celulei elementare, este dată de vectorii de poziţie $\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a}+y_j\boldsymbol{b}+z_j\boldsymbol{c}$, $j=1,2,\ldots,q$; $0 \leqslant x_j, y_j, z_j < 1$. Fie un fascicul de raze X monocromatic, paralel, cu lungimea de undă λ şi avînd direcţia razelor incidente definită de versorul $\mathbf{s}_0$. Amplitudinea rezultantă a undelor împrăştiate coerent în direcţia $\mathbf{s}$ de către atomii celulei elementare este determinată de factorii atomici de împrăştiere f_j şi de diferenţele de fază dintre undele împrăştiate de diferiţi atomi din celula elementară. Dacă relaţia Bragg este satisfăcută atunci diferenţa de fază între unda împrăştiată de atomul j şi atomul situat în nodul origine (fig. 4.25), este

$$\frac{2\pi}{\lambda}(OC - BA) = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\boldsymbol{r}_j = 2\pi\,\boldsymbol{r}^*_{HKL}\cdot\boldsymbol{r}_j = 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)$$

(s-a folosit şi relaţia (4.22)).

Amplitudinea rezultantă a undelor împrăştiate coerent de cei q atomi din celula elementară, în direcţia **s** care satisface relaţia Bragg, este proporţională cu factorul de structură

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{q} f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} . \tag{4.25}$$

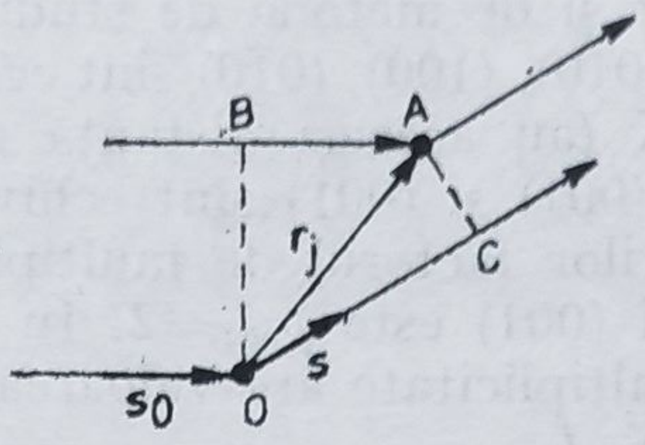


Fig. 4.25. — Difracţia produsă de doi atomi.

Acest factor de structură F_{HKL} este, în general, un număr complex şi el reprezintă atît amplitudinea cît şi faza undei rezultante

$$F_{HKL} = |F_{HKL}| \cdot e^{i\alpha_{HKL}}. \tag{4.26}$$

Intensitatea radiaţiei difractate de toţi atomii celulei elementare într-o direcţie 2θ, prevăzută de relaţia Bragg, este proporţională cu $|F_{HKL}|^2$.

Calculul factorului de structură F_{HKL} pentru o structură cristalină concretă implică cunoaşterea simetriei structurii respective şi natura şi distribuţia atomilor în celula elementară. De exemplu, în cazul structurii cristaline c.f.c. de tip Al (Cu, Ag, Au etc.), celula elementară c.f.c. conţine 4 atomi avînd coordonatele [[0 0 0]], [[1/2 1/2 0]], [[0 1/2 1/2]], [[1/2 0 1/2]] şi din relaţia (4.25) rezultă

$$F_{HKL} = f[1 + e^{\pi i(H+K)} + e^{\pi i(K+L)} + e^{\pi i(H+L)}] =$$

$$= \begin{cases} 4f, \text{ dacă } H, K, L \text{ sînt neamestecaţi (numerele } H, K, L \text{ sînt sau toate impare sau toate pare),} \\ 0, \text{ dacă } H, K, L, \text{ sînt amestecaţi (numere pare şi numere impare).} \end{cases}$$

Prin urmare, în tabloul de difracţie vor lipsi reflexiile pe planele HKL care au indicii amestecaţi (pari şi impari). Dacă structura cristalină c.f.c. conţine atomi diferiţi, cu o dispunere ordonată în nodurile celulei elementare, cum este de exemplu cazul compusului chimic $AuCu_3$ (structură de tip Ll_2), coordonatele atomilor în celula elementară sînt: Au: [[0 0 0]]; Cu: [[1/2 1/2 0]], [[0 1/2 1/2]], [[1/2 0 1/2]]. Factorul de structură F_{HKL}, potrivit relaţiei (4.25), se scrie:

$F_{HKL} = f_{Au} + 3f_{Cu}$, dacă H, K, L sînt neamestecaţi,

$F_{HKL} = f_{Au} - f_{Cu}$, dacă H, K, L sînt amestecaţi.

Se observă că, spre deosebire de structura c.f.c. de tip Al, structura c.f.c. de tip Ll_2 conţine linii suplimentare numite linii de suprastructură.

În cazul structurilor Bravais primitive, celula elementară primitivă conţine un singur atom avînd coordonatele [[0 0 0]] şi, din (4.25), $F_{HKL} = f$ pentru orice triplet de numere întregi H, K, L.

4.1.3.4. FACTORUL DE MULTIPLICITATE

Factorul de multiplicitate sau de repetare p_{HKL} se definește ca fiind numărul planelor atomice, echivalente din punct de vedere al simetriei, care participă la împrăștierea razelor X într-o direcție care satisface relația Bragg. Evident că intensitatea unei linii de difracție este cu atît mai mare cu cît numărul planelor atomice echivalente, care participă la împrăștierea razelor X, este mai mare, adică cu cît p_{HKL} are o valoare mai mare. Factorul de multiplicitate p_{HKL} depinde de sistemul cristalin la care aparține cristalul studiat, de indicii planelor și de metoda de studiu. De exemplu, la sistemul tetragonal planele (100), (010), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0) sînt echivalente din punct de vedere al difracției razelor X (au aceeași distanță interplanară $d_{100}=d_{010}=d_{\bar{1}00}=d_{0\bar{1}0}=a$); la fel planele (001) și (00$\bar{1}$) sînt echivalente ($d_{001}=d_{00\bar{1}}=c$). Prin urmare, în metoda pulberilor factorul de multiplicitate al planului (100) este $p_{100}=4$, iar al planului (001) este $p_{001}=2$. În metoda cristalului fix (metoda Laue), factorul de multiplicitate are valoarea 1, indiferent de sistemul cristalin sau de indicii H, K, L.

4.1.3.5. FACTORUL LORENTZ

În diferite cazuri concrete de difracție a razelor X nu sînt realizate condițiile ideale de difracție cum ar fi: fasciculul incident de raze X nu este absolut monocromatic și nu posedă un paralelism perfect, cristalele de studiat au o structură de mozaic ș. a. Aceste abateri de la condițiile ideale de difracție au ca rezultat o lărgire a liniilor de difracție. Cînd planele de reflexie fac cu fasciculul incident unghiul θ_B care satisface relația Bragg, intensitatea razelor X difractate în difecția $2\theta_B$ este maximă. Dar o anumită energie este încă difractată în această direcție cînd unghiul de incidență diferă puțin de θ_B. Ca urmare, dependența de unghiul 2θ a intensității razelor X difractate are forma din figura 4.26 *a*, în contrast cu figura 4.26 *b* care ilustrează cazul ipotetic al difracției care apare exact la unghiul Bragg.

În calculele de intensitate a razelor X difractate, luarea în considerare a abaterilor de la condițiile ideale de difracție se realizează prin introducerea

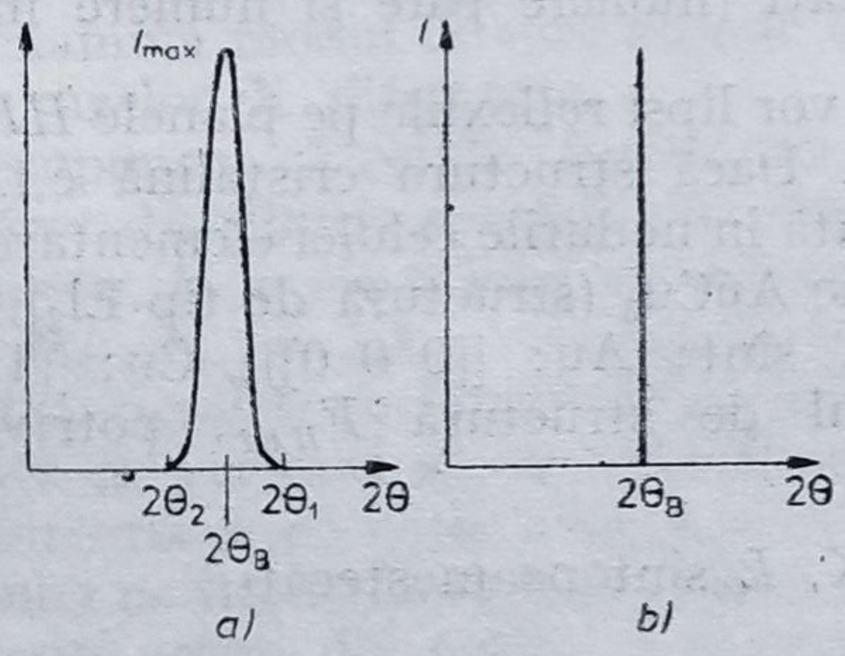


Fig. 4.26. — Profilul unei linii reale de difracție (*a*) și al unei linii ideale de difracție (*b*).

factorului Lorentz, a cărui expresie depinde de metoda de studiu. De obicei factorul Lorentz este dat împreună cu factorul de polarizare. Pentru metoda pulberilor factorul Lorentz — polarizare este

$$\mathrm{LP} = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \tag{4.27}$$

4.1.3.6. FACTORUL DE ABSORBȚIE

În orice metodă de difracție, radiația incidentă și radiațiile împrăștiate sînt parțial absorbite la trecerea lor prin substanță, astfel că radiațiile difractate sînt mai puțin intense decît în cazul cînd nu ar exista absorbția în substanța luată în studiu. Raportul dintre energia razelor X difractate de cristal în prezența absorbției și energia razelor X difractate de același cristal dacă nu ar exista absorbție, definește factorul de absorbție $A(\theta)$. Acest factor depinde de valoarea coeficientului de absorbție al substanței studiate, de forma probei, de lungimea parcursului prin probă de către radiația incidentă și de cea împrăștiată și de unghiul de difracție. Calculul exact al factorului de absorbție este dificil și pentru fiecare tehnică de difracție valorile acestui factor se găsesc tabelate sau reprezentate grafic. În tehnica difractometrică, factorul de absorbție nu depinde de unghiul de difracție și este invers proporțional cu coeficientul de absorbție μ.

4.1.3.7. FACTORUL DE TEMPERATURĂ

Potrivit relației Bragg (4.18), interferența constructivă cere ca diferența de drum între undele împrăștiate de planele atomice adiacente să fie un număr întreg de lungimi de undă, această diferență de drum fiind o funcție de distanța interplanară d. Datorită agitației termice, orice plan atomic poate fi considerat ca o regiune de formă plată avînd grosimea $2\overline{u}$, în care $\overline{u}$ este deplasarea medie a unui atom de la poziția de echilibru. În acest caz, interferența constructivă nu mai este realizată perfect și devine din ce în ce mai imperfectă pe măsură ce raportul $\overline{u}/d$ crește, adică pe măsură ce temperatura crește. Prin urmare, intensitatea unei radiații difractate se micșorează odată cu creșterea temperaturii, această scădere fiind proporțională cu factorul de temperatură sau factorul Debye-Waller

$$I \sim I_0 \, e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} = I_0 e^{-2M}. \qquad (4.28)$$

Aici $B = 8\pi^2 \overline{u}^2$, în care $\overline{u}^2$ este abaterea pătratică medie a atomilor de la centrul lor de oscilație în direcție perpendiculară pe planul de reflexie.

Din relația (4.28) se observă că agitația termică nu modifică poziția liniilor de difracție și nu cauzează o lărgire a liniilor de difracție (acestea rămînînd nete chiar pînă la punctul de topire); agitația termică duce la micșorarea intensității liniilor de difracție și la o creștere a fondului datorită unei împrăștieri coerente în toate direcțiile pe atomii în mișcarea de vibrație termică (împrăștierea difuză datorită temperaturii).

Studiul factorului de temperatură dă informații asupra forțelor de legătură interatomice și asupra variației lor cu temperatura. La corpurile cu temperatură de topire ridicată (cu legături interatomice puternice), factorul de temperatură are valori mici; la corpurile cu temperatură de topire joasă (cu legături interatomice slabe), factorul de temperatură are valori mari.

Deplasarea atomilor, datorită vibrațiilor termice, se poate reprezenta ca suma unor oscilații armonice independente. În acest caz, pentru elementele cristaline cu structură cubică, B se poate exprima astfel

$$B = \frac{6h^2}{mk_B\Theta}\left(\frac{\Phi(x)}{x} - \frac{1}{4}\right), \qquad (4.29)$$

în care h este constanta Planck, m-masa atomului, k_B-constantă Boltzmann, Θ-temperatura caracteristică Debye, $x = \Theta/T$, iar $\Phi(x) = (1/x)\int_0^x [\xi/(e^{\xi}-1)]d\xi$ este funcția Debye.

4.1.3.8. EXPRESII PENTRU INTENSITATEA INTEGRALĂ A MAXIMELOR DE DIFRACȚIE OBȚINUTE PRIN DIFERITE METODE

Maximele de difracție avînd o anumită lărgime (fig. 4.26 *a*), intensitatea integrală relativă se definește ca fiind aria limitată de curba intensității ca funcție de 2θ. Calculul intensităților integrale relative se face cu ajutorul unor expresii care conțin factorii ce afectează intensitățile maximelor de difracție. Deoarece unii din acești factori și anume factorul Lorentz și factorul de absorbție depind de metoda experimentală, expresia intensității integrale va depinde de metoda folosită. În tabelul 4.2 sînt date expresiile intensității integrale pentru diferite metode de difracție utilizate experimental.

Tabelul 4. 2

Expresiile pentru calculul intensității integrale ale maximelor de difracție obținute prin diferite metode experimentale

Metoda experimentală	Intensitatea integrală
Metoda Laue	$I = \text{const.}\ \dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta}\ \lvert F\rvert^2 A(\theta) e^{-2M}$
Metoda cristalului rotitor sau oscilant, metoda Weissenberg	$I = \text{const.}\ \dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\cos\mu\cos\nu\sin\gamma}\ \lvert F\rvert^2 A(\theta)\, p\, e^{-2M}$
Metoda Debye-Scherrer	$I = \text{const.}\ \dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\ \lvert F\rvert^2 A(\theta) p\ e^{-2M}$
Metoda difractometrică pentru pulberi	$I = \text{const.}\ \dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\sin\theta\cos\theta}\ \lvert F\rvert^2 A(\theta)\, p\, e^{-2M}$
Metoda cu film plan	$I = \text{const.}\ \dfrac{(1+\cos^2 2\theta)\cos 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\ \lvert F\rvert^2 A(\theta) p\, e^{-2M}$

4.1.4. ANALIZA STRUCTURALĂ A MONOCRISTALELOR

4.1.4.1. METODE DE DIFRACȚIA RAZELOR X SPECIFICE MONOCRISTALELOR

Studiul structurii monocristalelor prin difracția razelor X urmărește construirea unui model structural corespunzător cristalului concret studiat, pornind de la imaginea de difracție. Aceasta presupune:

— determinarea caracteristicilor geometrice și de simetrie ale rețelei spațiale (forma și parametrii celulei elementare și respectiv grupul spațial);

— determinarea distribuției atomilor, ionilor, a grupărilor acestora sau a moleculelor în pozițiile echivalente ale grupului spațial corespunzător.

Folosirea difracției razelor X la studiul corpurilor cristaline are la bază relația Bragg (4.18) $2\ d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, în care distanța interplanară d_{hkl} este legată de parametrii celulei elementare (muchiile a, b, c și unghiurile α, β, γ) prin relațiile date în tabelul 4.3.

Pe lîngă setul de valori d_{hkl} caracteristic, un monocristal este definit și de orientarea în spațiu a familiilor de plane (hkl), dată de așezarea lui. De aceea, orientarea cristalului față de direcția fasciculului de raze X incident, astfel încît să se obțină maximum de informații despre structura cristalului, constituie o problemă comună tuturor metodelor de difracție utilizate în analiza structurală a monocristalelor. Pentru aceasta, în funcție de metoda folosită, este necesar ca o axă de simetrie a cristalului, de preferință de ordinul cel mai înalt, să fie așezată perpendicular sau paralel cu fasciculul incident. Imaginea de difracție va fi formată în acest caz din niște spoturi dispuse ordonat, într-un mod specific fiecărei metode. Această ordonare a spoturilor imaginii de difracție a monocristalului constituie și un mod de control în procedeele de orientare a monocristalelor.

Metodele de difracția razelor X specifice monocristalelor pot fi împărțite în două grupe: cu cristal fix și cu cristal mobil; metoda cu cristal mobil poate fi cu film fix sau cu film mobil.

a. *Metoda cristalului fix (metoda Laue).* În metoda Laue un fascicul paralel de raze X cu spectru continuu de lungimi de undă cade pe un monocristal fix, montat pe un cap goniometric (fig. 4.27). Imaginea de difracție se înregistrează pe un film plan, așezat perpendicular pe direcția fasciculului incident, în una din cele două poziții corespunzătoare montajului prin transmisie (fig. 4.27 *a*) sau montajului prin reflexie înapoi (fig. 4.27 *b*).

Cristalul fiind fix, fiecare familie de plane (hkl) va forma un unghi determinat θ_{hkl} cu direcția fasciculului incident. Din acest fascicul, cu spectru continuu, fiecare familie de plane își selecționează radiațiile cu lungimile de undă care satisfac relația Bragg.

În reprezentarea condiției de difracție prin construcția Ewald în rețeaua reciprocă, folosirea radiației X cu spectru continuu (avînd lungimi de undă cuprinse între λ_{min} și λ_{max}) este echivalentă cu existența unei infinități de sfere de reflexie. Aceste sfere de reflexie trec toate prin nodul origine al rețelei reciproce, au centrele pe aceeași dreaptă (direcția fasciculului incident care trece prin nodul origine) și au razele cuprinse între $1/\lambda_{min}$ și $1/\lambda_{max}$ (fig. 4.28). Fiecărui nod al rețelei reciproce, care se află între aceste două sfere extreme de reflexie, îi corespunde o anumită lungime de undă care satisface relația Bragg (4.18).

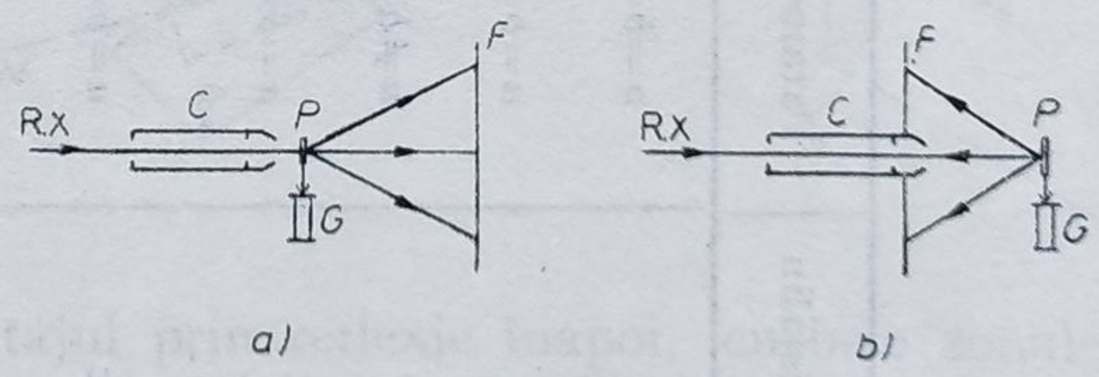


Fig. 4. 27. — Schema metodei Laue prin transmisie (*a*) și prin reflexia înapoi (*b*): *C* — colimator; *P* — proba monocristalină; *G* — cap goniometric; *F* — film.

Cristalul fiind fix, localizarea maximelor de difracție (spoturilor) pe o diagramă Laue este determinată numai de orientarea familiilor de plane respective în raport cu direcția fasciculului incident. De aceea două cristale care au aceeași structură și orientare, însă au constante de rețea diferite, vor

Tabelul 4. 3

Expresii pentru calculul distanțelor interplanare d_{hkl}

Sistemul cristalin	Parametrii celulei elementare	d_{hkl}
Cubic	$a=b=c,\ \alpha=\beta=\gamma=90°$	$a(h^2+k^2+l^2)^{-1/2}$
Tetragonal	$a=b\neq c,\ \alpha=\beta=\gamma=90°$	$[(h^2/a^2)+(k^2/a^2)+(l^2/c^2)]^{-1/2}$
Ortorombic	$a\neq b\neq c,\ \alpha=\beta=\gamma=90°$	$[(h^2/a^2)+(k^2/b^2)+(l^2/c^2)]^{-1/2}$
Hexagonal	$a=b\neq c,\ \alpha=\beta=90°,\ \gamma=120°$	$[(4/3a^2)(h^2+k^2+l^2)+(l^2/c^2)]^{-1/2}$
Romboedric	$a=b=c,\ \alpha=\beta=\gamma\neq 90°<120$	$a\left[\dfrac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+hl+kl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{1+2\cos^3\alpha-3\cos^2\alpha}\right]^{-1/2}$
Monoclinic	$a\neq b\neq c,\ \alpha=\gamma=90°,\ \beta>90°$	$\left[\dfrac{(h^2/a^2)+(l^2/c^2)-(2hl/ac)\cos\beta}{\sin^2\beta}+\dfrac{k^2}{b^2}\right]^{-1/2}$
Triclinic	$a\neq b\neq c,\ \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$	$\left[\dfrac{\frac{h}{a}\begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}+\frac{k}{b}\begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\gamma & k/b & \cos\alpha \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix}+\frac{1}{c}\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}}\right]^{-1/2}$

da imagini Laue identice. Ca urmare, diagrama Laue nu poate fi folosită la determinarea mărimii constantelor de rețea. Pe de altă parte, spoturile Laue se obțin ca rezultat al suprapunerii maximelor de diferite ordine, produse prin difracția razelor X cu lungimi de undă egale cu λ, $\lambda/2$, $\lambda/3$... (aici λ este lungimea de undă a radiației X pentru care se obține un maxim de difracție de

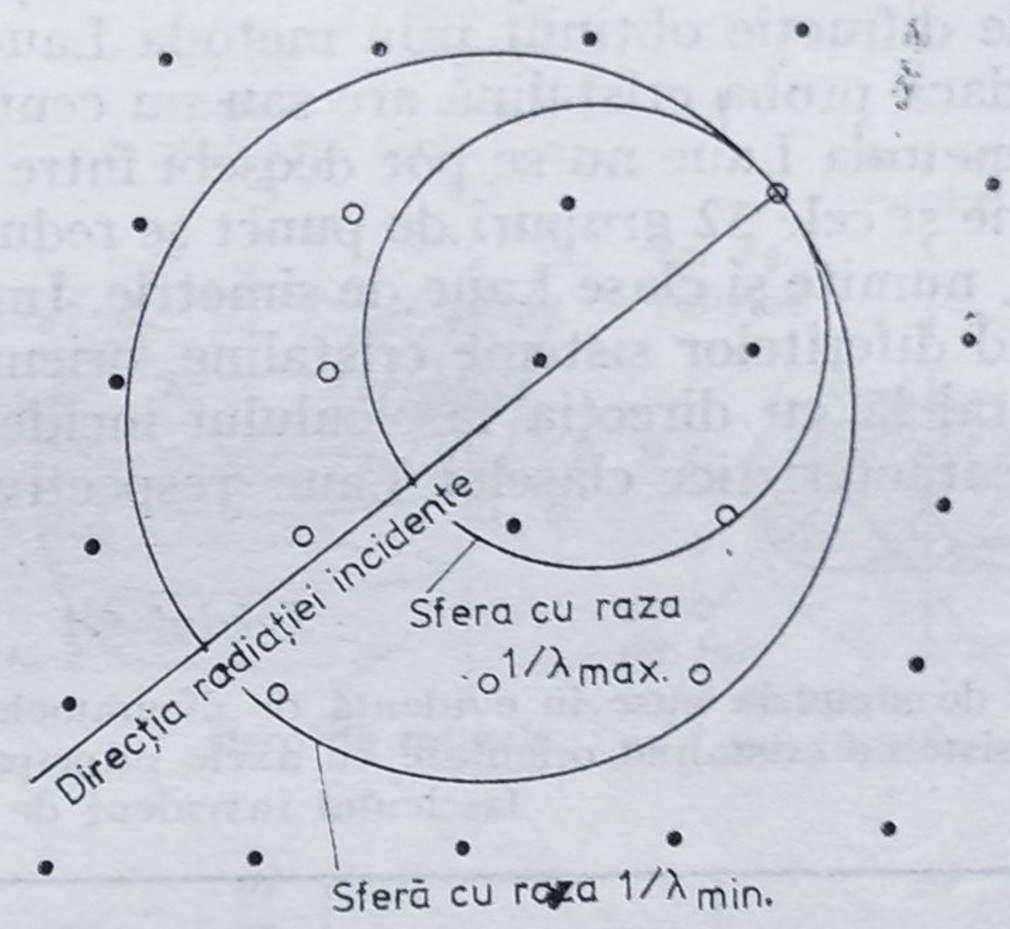


Fig. 4.28. — Construcția Ewald aplicată la metoda Laue: ⊙ — nodul origine al rețelei reciproce; ○ — noduri pentru care relația Bragg este satisfăcută; ● — noduri pentru care relația Bragg nu este satisfăcută.

ordinul unu). De aceea, din măsurători directe de intensitate, în metoda Laue nu este posibilă obținerea de informații privind distribuția atomilor în celula elementară.

Fasciculele reflectate (difractate) de planele unei zone se află pe suprafața unui con a cărui axă este axa zonei (fig. 4.29). Acest con intersectează filmul după o curbă, numită „curbă zonală", a cărei formă depinde de unghiul Φ dintre direcția de propagare a fasciculului incident de raze X și axa zonei. În montajul prin transmisie curbele zonale trec prin pata centrală A_0 (fig. 4.29) și sînt elipse ($0 < \Phi < 45°$), parabolă ($\Phi = 45°$), hiperbole ($45° < \Phi < 90°$)

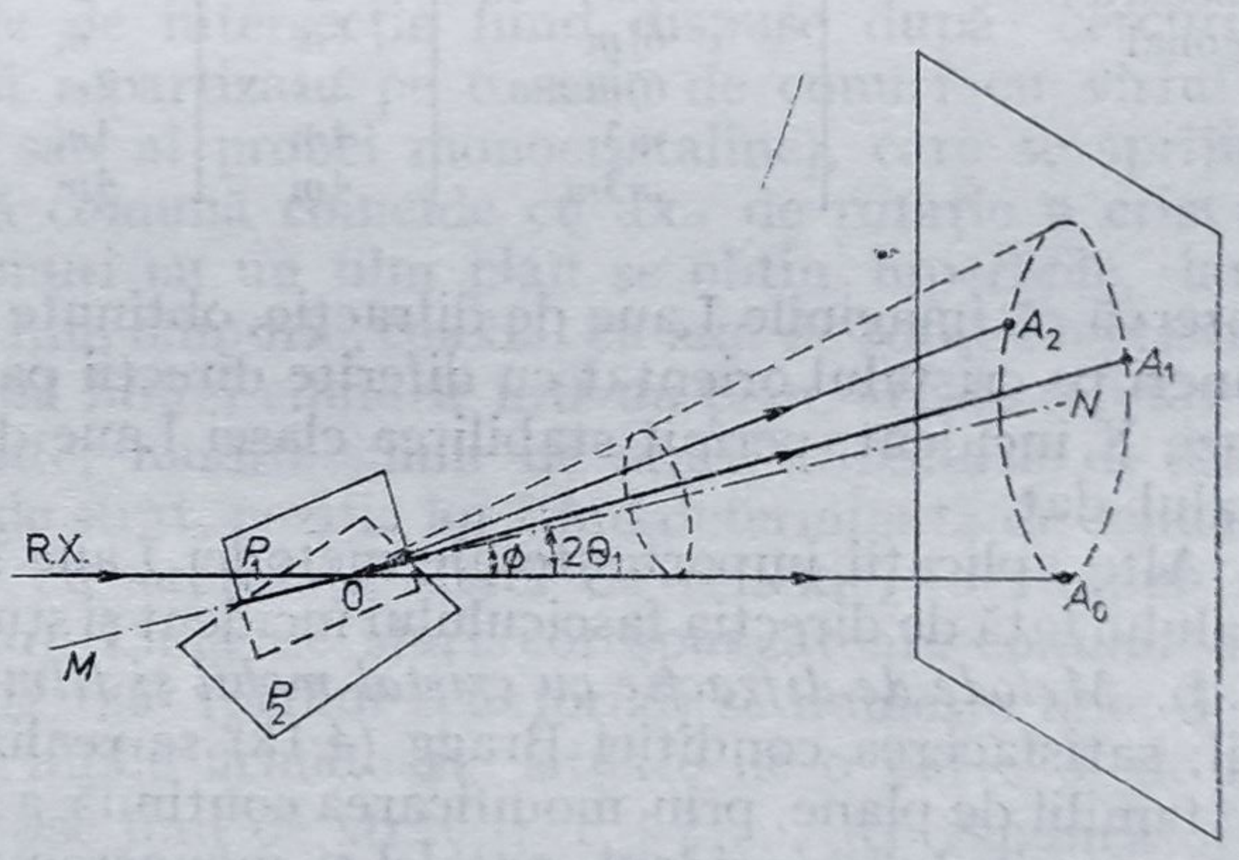


Fig. 4.29. — Fasciculele difractate de planele P_1, P_2, ..., aparținînd unei zone cu axa MN, se află pe conul $OA_0A_1A_2$ ... din jurul axei de zonă MN.

sau dreaptă ($\Phi = 90°$); în montajul prin reflexie înapoi, curbele zonale sînt hiperbole. Numărul planelor care aparțin unei zone fiind limitat, ele ocupînd anumite poziții în jurul axei zonei, pe diagrama Laue vor apare o serie de spoturi dispuse după curbele zonale. Spoturile care se găsesc la intersecția a două curbe zonale aparțin la două zone.

Imaginea de difracție obținută prin metoda Laue corespunde simetriei cristalului în raport cu direcția fasciculului incident. Dacă direcția fasciculului incident nu coincide cu nici un element de simetrie al cristalului (cristal orientat complet arbitrar), diagrama Laue va fi asimetrică. Orientînd cristalul cu una din axele sale de simetrie paralel cu direcția fasciculului incident, imaginea de difracție va pune în evidență simetria cristalului în raport cu axa de simetrie considerată. În plus, ca o consecință a legii lui Friedel ($I_{HKL}=I_{\bar{H}\bar{K}\bar{L}}$), tabloul de difracție obținut prin metoda Laue are un centru de simetrie, indiferent dacă proba cristalină are sau nu centru de simetrie. Datorită acestui fapt, cu metoda Laue nu se pot deosebi între ele cristalele cu sau fără centru de simetrie și cele 32 grupuri de punct se reduc la 11 grupuri de punct centrosimetrice, numite și clase Laue de simetrie. Imaginile Laue ale monocristalelor aparținînd diferitelor sisteme cristaline, orientate astfel ca o axă de simetrie să fie paralelă cu direcția fasciculului incident, vor prezenta elementele de simetrie caracteristice claselor Laue respective (tabelul 4.4). Din tabelul 4.4

Tabelul 4.4

Elementele de simetrie puse în evidență de diagramele Laue ale monocristalelor aparținînd diferitelor sisteme cristaline orientate cu axele principale de simetrie în direcție paralelă cu fasciculul incident de raze X

Sistemul cristalin	Clasa Laue de simetrie	Elementele de simetrie puse în evidență de diagrama Laue cînd direcția fasciculului incident coincide cu una din următoarele direcții cristaline:				
		[100]	[010]	[001]	[110]	[111]
Triclinic	$\bar{1}$	1	1	1	1	1
Monoclinic	$2/m$	2	m	2	m	1
Ortorombic	mmm	$2m$	$2m$	$2m$	m	1
Tetragonal	$4/m$	m	m	4	m	1
	$4/mmm$	$2m$	$2m$	$4m$	$2m$	1
Trigonal	$\bar{3}$	1	1	3	1	1
(Romboedric)	$\bar{3}m$	2	2	$3m$	m	1
Hexagonal	$6/m$	m	m	6	m	1
	$6/mmm$	$2m$	$2m$	$6m$	$2m$	1
Cubic	$m3$	$4m$	$4m$	$4m$	$2m$	3
	$m3m$	$4m$	$4m$	$4m$	$4m$	$3m$

se observă că imaginile Laue de difracție, obținute prin efectuarea a mai multe expuneri pe cristalul orientat cu diferite direcții paralel cu direcția fasciculului de raze X incident, permit stabilirea clasei Laue de simetrie căreia îi aparține cristalul dat.

Alte aplicații importante ale metodei Laue sînt determinarea orientării cristalului față de direcția fasciculului incident și studiul defectelor de structură.

b. *Metode de difracție cu cristal mobil și film fix*. În metodele cristalului mobil, satisfacerea condiției Bragg (4.18) se realizează succesiv, pentru diferitele familii de plane, prin modificarea continuă a orientării cristalului față de direcția fasciculului incident, paralel și monocromatic, de raze X. Aceasta se obține imprimînd cristalului una din următoarele trei tipuri de mișcări: rotația, oscilația sau precesia în jurul unei axe.

1°. *Metoda cristalului rotitor*. În metoda cristalului rotitor, monocristalul este montat cu una din direcțiile sale cristalografice mai importante [*uvw*] perpendicular pe direcția fasciculului monocromatic de raze Y (aceasta pre-

supune o orientare prealabilă a cristalului, de exemplu cu metoda Laue). Rotirea cristalului în jurul acestei direcții cristalografice este echivalentă cu rotirea rețelei reciproce în jurul unei axe care trece prin nodul origine și este paralelă la axa de rotație a cristalului (fig. 4.30 *a*). În plus, potrivit proprietății fundamentale a rețelei reciproce, axa de rotație a cristalului fiind direcția

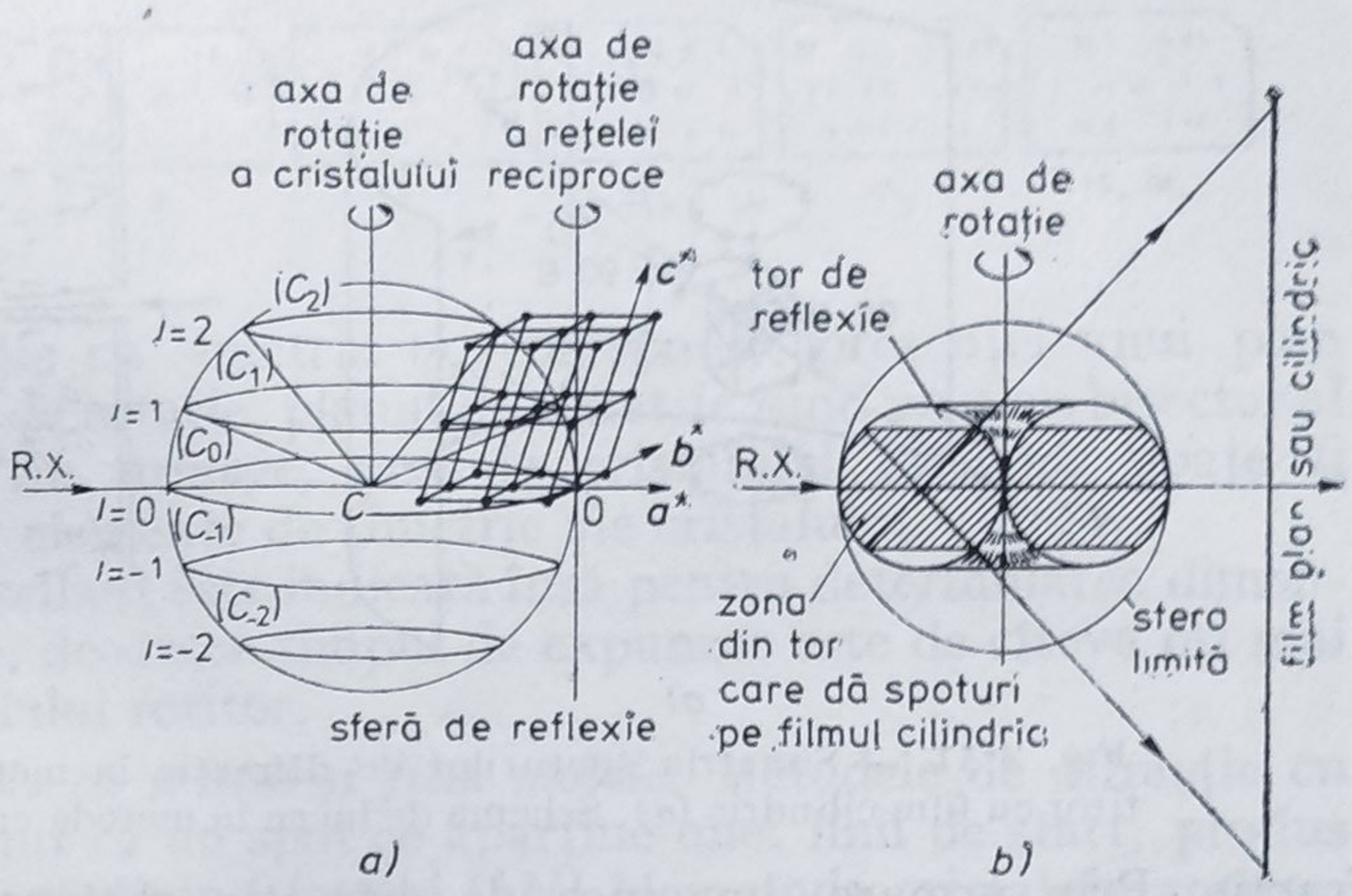


Fig. 4.30. — Ilustrarea producerii difracției cu ajutorul rețelei reciproce în metoda cristalului rotitor (*a*). Secțiune prin torul de reflexie (*b*).

[*uvw*], planele (*uvw*) din rețeaua reciprocă sînt perpendiculare pe această direcție, adică pe axa de rotație. Familia de plane (*uvw*) din rețeaua reciprocă intersectează astfel sfera de reflexie după cercurile C_0, C_1, C_2,..., C_{-1}, C_{-2},... la distanțe egale cu echidistanța dintre planele (*uvw*) din rețeaua reciprocă (fig. 4.30 *a*). Din reprezentarea geometrică prin construcția Ewald, a condiției de difracție, rezultă că rotirea cristalului aduce în poziție de reflexie numai nodurile rețelei reciproce care se găsesc în volumul toroidal, format prin rotirea sferei de reflexie în jurul axei de rotație (fig. 4.30 *b*). La rotirea cristalului (și a rețelei reciproce) nodurile rețelei reciproce aflate în acest volum toroidal și aparținînd planelor (*uvw*) vor traversa suprafața sferei de reflexie, punctele de intersecție fiind dispuse după cercurile C_i. Razele difractate sînt deci repartizate pe o serie de conuri cu vîrful în C (centrul sferei de reflexie sau al probei monocristaline), care se sprijină pe cercurile C_i și a căror axă comună coincide cu axa de rotație a cristalului. Prin intersecția acestor conuri cu un film plan se obțin hiperbole, iar prin intersecția conurilor cu un film cilindric, coaxial cu axa de rotație a cristalului, se obțin cercuri. Desfășurînd filmul cilindric într-un plan, aceste cercuri devin drepte paralele, echidistante, numite „linii de strat". Spoturile de difracție sînt dispuse pe aceste linii de strat, poziția lor fiind determinată de coincidența nodurilor rețelei reciproce cu suprafața sferei de reflexie, în timpul rotirii rețelei reciproce (cristalului). Linia de start corespunzătoare conului de difracție cu unghiul la vîrf de 180° (planul ecuatorial) se numește linie de strat zero sau linie ecuatorială; liniile următoare, situate de o parte și de alta a liniei de strat zero, se numesc linii de strat $\pm 1, \pm 2, \ldots$ (corespunzător ordinului conului de difracție). Orice spot de difracție din aceste linii de strat corespunde la o reflexie pe un plan HKL determinat și, dacă monocristalul se rotește în jurul axei cristalografice Oz, atunci toate spoturile de pe linia ecuatorială vor avea indicele $L=0$, cele de pe linia de start ± 1 vor avea $L=\pm 1$ etc.

Fiecare plan HKL dă pe filmul cilindric patru spoturi de difracție, deoarece în timpul unei rotații de 360° normala la acest plan trece de patru ori prin pozițiile care fac unghiul $90°-\theta$ cu direcția fasciculului incident (fig. 4.31 *a*). Aceste spoturi sînt simetrice față de două direcții perpendiculare care se intersectează în punctul de ieșire a razelor X din camera cilindrică de di-

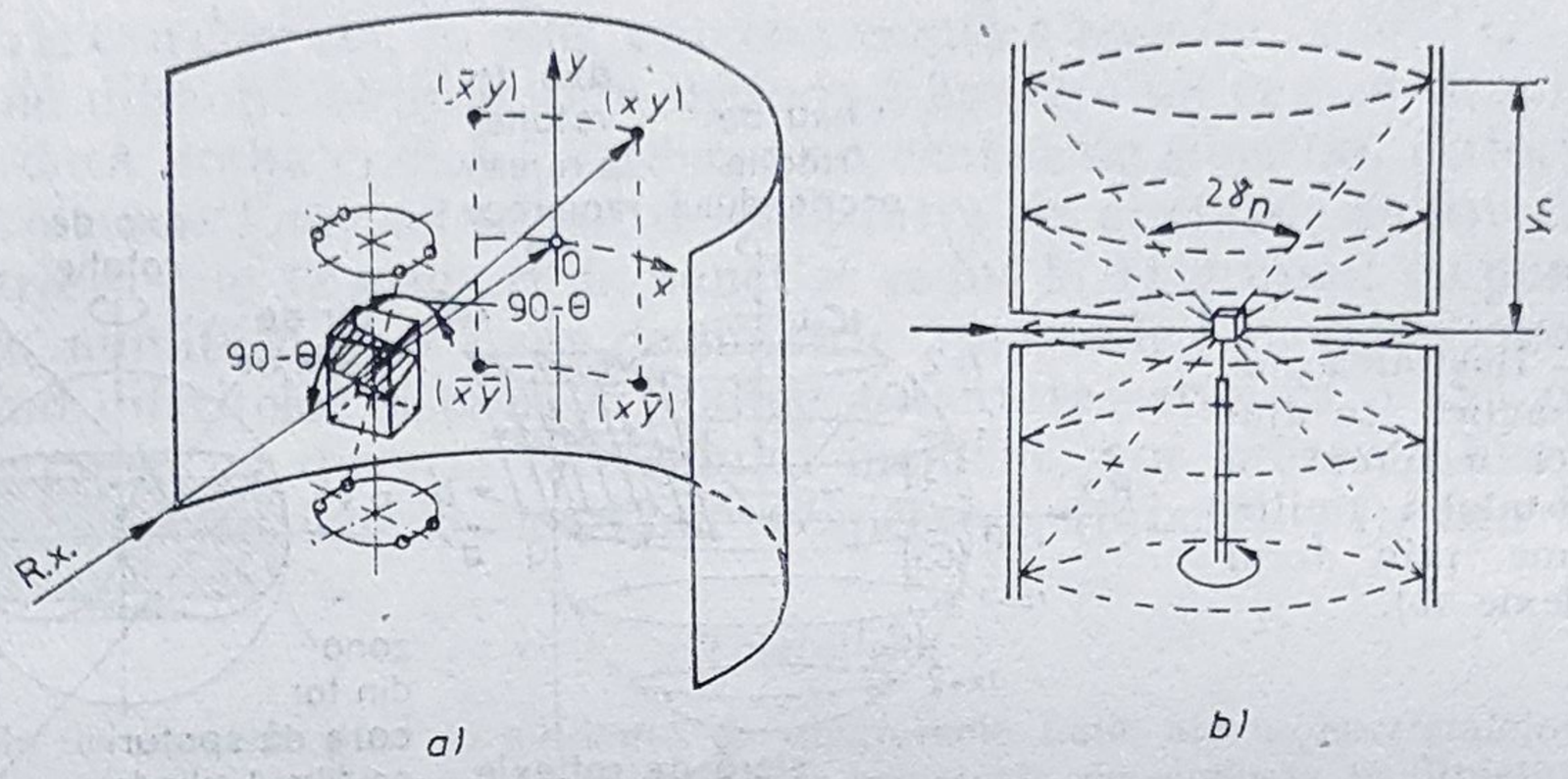


Fig. 4.31. — Simetria spoturilor de difracție în metoda cristalului rotitor cu film cilindric (*a*). Schema de lucru în metoda cristalului rotitor (*b*).

fracție. Prin urmare, imaginea de difracție obținută în metoda cristalului rotitor, are două plane de simetrie: m_x și m_y. În plus, planele care aparțin la aceeași formă $\{hkl\}$ dau maxime de difracție în aceleași patru spoturi de difracție, fără a putea identifica aceste plane.

Metoda cristalului rotitor se folosește la determinarea perioadei de identitate (constantei de rețea) a cristalului de-a lungul axei de rotație. Pentru aceasta se determină pe film ordonata y_n corespunzătoare liniei de strat n, adică distanța dintre linia de strat n și linia de strat zero (fig. 4.31 *b*). Această ordonată y_n depinde de unghiul γ_n-semideschiderea conului respectiv:

$$y_n = R \operatorname{ctg} \gamma_n, \tag{4.30}$$

R fiind raza cilindrului format de film în camera cilindrică de difracție. Pe de altă parte, din ecuația Laue (4.15) scrisă pentru direcția luată de-a lungul axei de rotație, avem

$$c \cos \gamma_n = n \lambda, \tag{4.31}$$

c fiind perioada de identitate de-a lungul axei de rotație, iar $\gamma_0 = 90°$ (fasciculul incident de raze X este perpendicular pe axa de rotație). Eliminînd unghiul γ_n din relațiile (4.30), (4.31) se obține următoarea expresie pentru perioada de identitate de-a lungul axei de rotație a cristalului

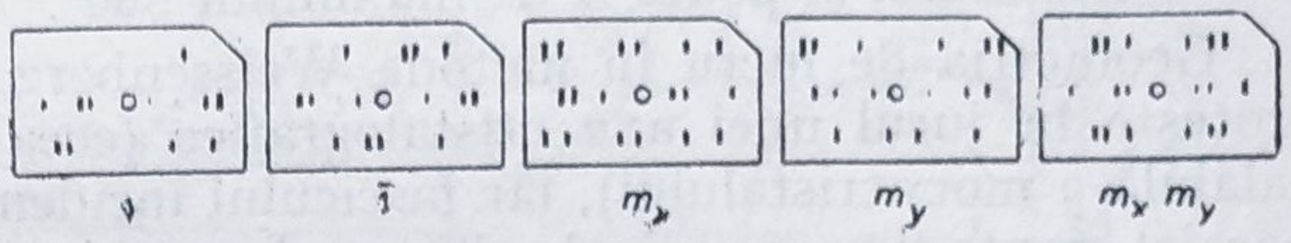
$$c = n \lambda \sqrt{1 + (R/y_n)^2}. \tag{4.31'}$$

În cazul general, pentru determinarea dimensiunilor celulei elementare sînt necesare trei roentgenograme de rotație obținute prin rotirea pe rînd a cristalului în jurul celor trei axe cristalografice $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$.

2°. *Metoda cristalului oscilant.* Această metodă este foarte asemănătoare cu metoda cristalului rotitor, deosebindu-se de aceasta numai prin faptul că în acest caz cristalul execută o mișcare de oscilație într-un domeniu unghiular limitat. Aceasta conduce la o imagine de difracție formată din linii de strat însă cu mai puține spoturi și fără a avea obligatoriu simetria *mm* față de cele

două direcții perpendiculare care trec prin punctul în care razele X părăsesc camera de difracție. În funcție de simetria reală a cristalelor, sînt posibile imagini de difracție avînd unul din următoarele 5 tipuri de simetrii: $1, \bar{1}, m_x, m_y$ și $m_x m_y$ (fig. 4.32). Imaginea de difracție cu simetria m_x se obține atunci cînd cristalul prezintă ca element de simetrie un plan normal la axa de oscilație; imaginea de difracție cu simetria m_y corespunde prezenței unui plan de simetrie ce conține axa de rotație, planul de simetrie fiind un plan bisector al unghiului de oscilație. Prin urmare, metoda cristalului oscilant poate fi folosită la precizarea unor elemente de simetrie ale cristalului.

Fig. 4.32. — Simetriile posibile ale imaginilor de difracție în metoda cristalului oscilant.



Metoda cristalului oscilant este indicată însă pentru determinarea dimensiunilor celulei elementare, deoarece timpul de expunere este de cîteva ori mai scurt decît în cazul cristalului rotitor.

c. *Metode de difracție cu cristal și film mobile.* Metodele de difracție cu cristal și film mobile permit ca un spot ce aparține unei linii de start, produs prin difracția pe planele aparținînd formei $\{hkl\}$ în metoda cristalului rotitor, să fie desfășurat în ansamblul imaginilor care s-au suprapus în acel spot. Aceasta se realizează prin selecționarea, cu ajutorul unui ecran, a spoturilor care se obțin prin reflexia pe anumite plane (hkl) aparținînd formei $\{hkl\}$ și dispunerea spoturilor corespunzătoare pe întreaga suprafață a filmului, prin deplasarea filmului în spatele ecranului. În acest fel dispunerea sporturilor devine o imagine directă, mai mult sau mai puțin deformată, a distribuției nodurilor unui plan din rețeaua reciprocă. Metodele experimentale de difracție cu cristal și film mobile furnizează datele complete pentru analiza structurală prin sinteză Fourier a monocristalelor. Dintre aceste metode, cea mai utilizată este metoda Weissenberg.

1°. *Metoda Weissenberg* este asemănătoare cu metoda cristalului oscilant, cu deosebirea că mișcarea oscilantă de rotație a cristalului este transmisă printr-un sistem mecanic și filmului care execută astfel o mișcare oscilantă de translație. În fața filmului se află un ecran cilindric tăiat după un cerc al său; la o poziție dată a ecranului, prin fanta acestuia poate să treacă un anumit

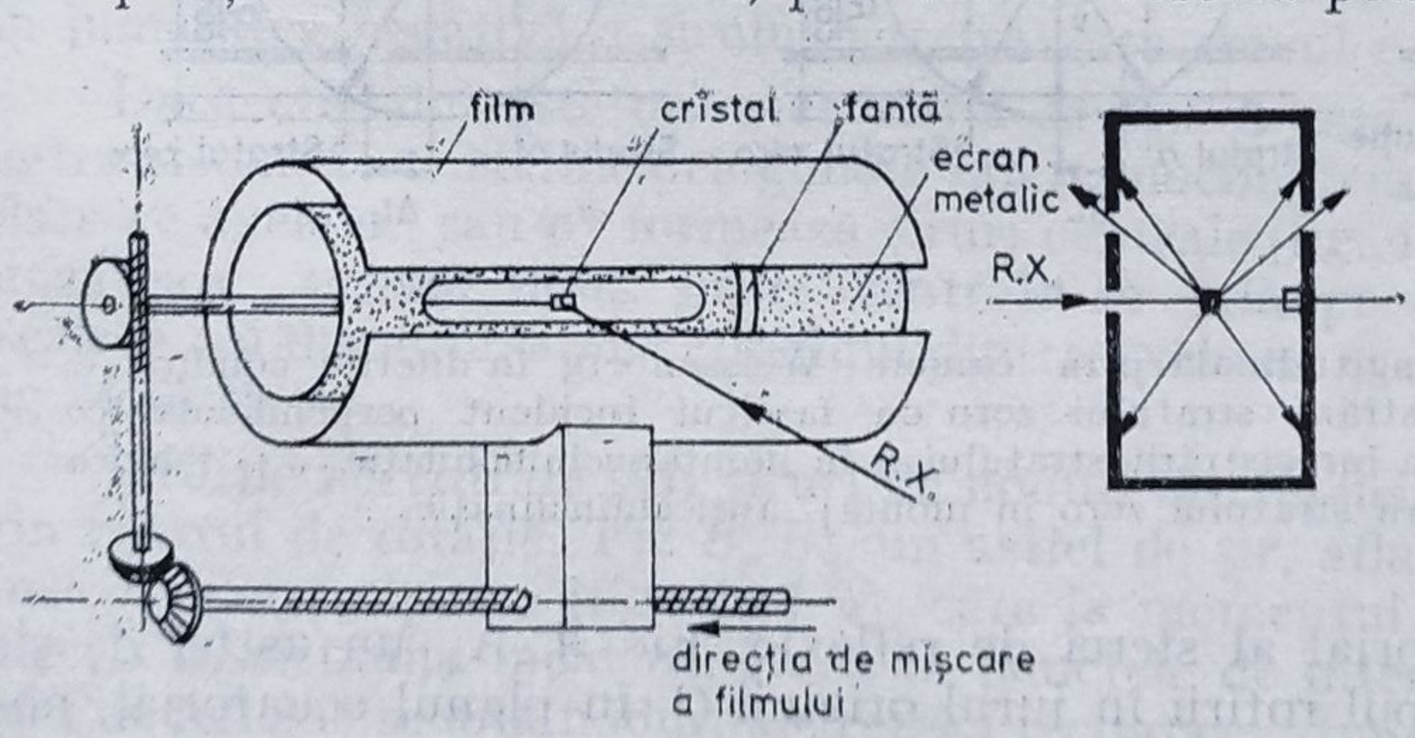


Fig. 4.33. — Camera Weissenberg.

con de difracție (fig. 4.33). Cu ajutorul ecranului cu fantă se pot selecționa spoturile care aparțin unui con de difracție, corespunzător unui plan reciproc fie în linia de strat zero (planul ecuatorial), fie în liniile de strat superioare.

Datorită mișcării de translație a filmului, sincronă cu mișcarea de rotație a cristalului, spoturile de difracție corespunzătoare unor linii de strat vor fi dispuse pe toată suprafața filmului. Domeniul unghiular al mișcării oscilante de rotație a cristalului se alege astfel încît să se înregistreze toate spoturile posibile aparținînd unei linii de strat; acest domeniu unghiular depinde de simetria cristalului și poate fi de maximum 360°.

Geometria de lucru în metoda Weissenberg este următoarea: cristalul se rotește în jurul unei axe cristalografice (ceea ce presupune o orientare prealabilă a monocristalului), iar fasciculul incident de raze X, monocromatic și paralel, poate fi perpendicular la axa de rotație a cristalului ($\mu=0$) sau poate să facă un unghi $90°-\mu$ cu această axă de rotație, înregistrarea spoturilor de difracție făcîndu-se în linia de strat zero sau în liniile de strat superioare. În figura 4.34 s-a reprezentat secțiunea longitudinală prin camera de difracție Weissenberg și sfera de reflexie pentru tehnica înregistrării stratului zero (fig. 4.34 *a*, *c*) sau a înregistrării stratului *n* (fig. 4.34 *b*). Raza sferei de reflexie s-a ales astfel ca distanța de la centrul sferei la axa de rotație a rețelei reciproce să fie constantă. Se observă că raza acestei sfere se modifică de la R (fig. 4.34 *a*) la $R/\cos\mu$ (fig. 4.34 *b*, *c*).

Tehnica de lucru pentru stratul zero folosește un fascicul incident perpendicular la axa de rotație a cristalului (fig. 4.34 *a*) și permite înregistrarea spoturilor corespunzătoare ecuatorului sferei de reflexie (fig. 4.30 *a*). Pentru aceasta ecranul este fixat astfel încît planul ecuatorial trece prin mijlocul fantei (pentru control se face o roentgenogramă cu cristal rotitor sau oscilant, menținînd filmul fix).

La obținerea imaginilor Weissenberg se deosebesc două tipuri de șiruri de noduri ale rețelei reciproce: șiruri centrale și șiruri necentrale. Șirurile centrale sînt șiruri de noduri ale rețelei reciproce care trec prin originea rețelei reciproce și care rotite odată cu cristalul, ajung la un moment dat tangente în

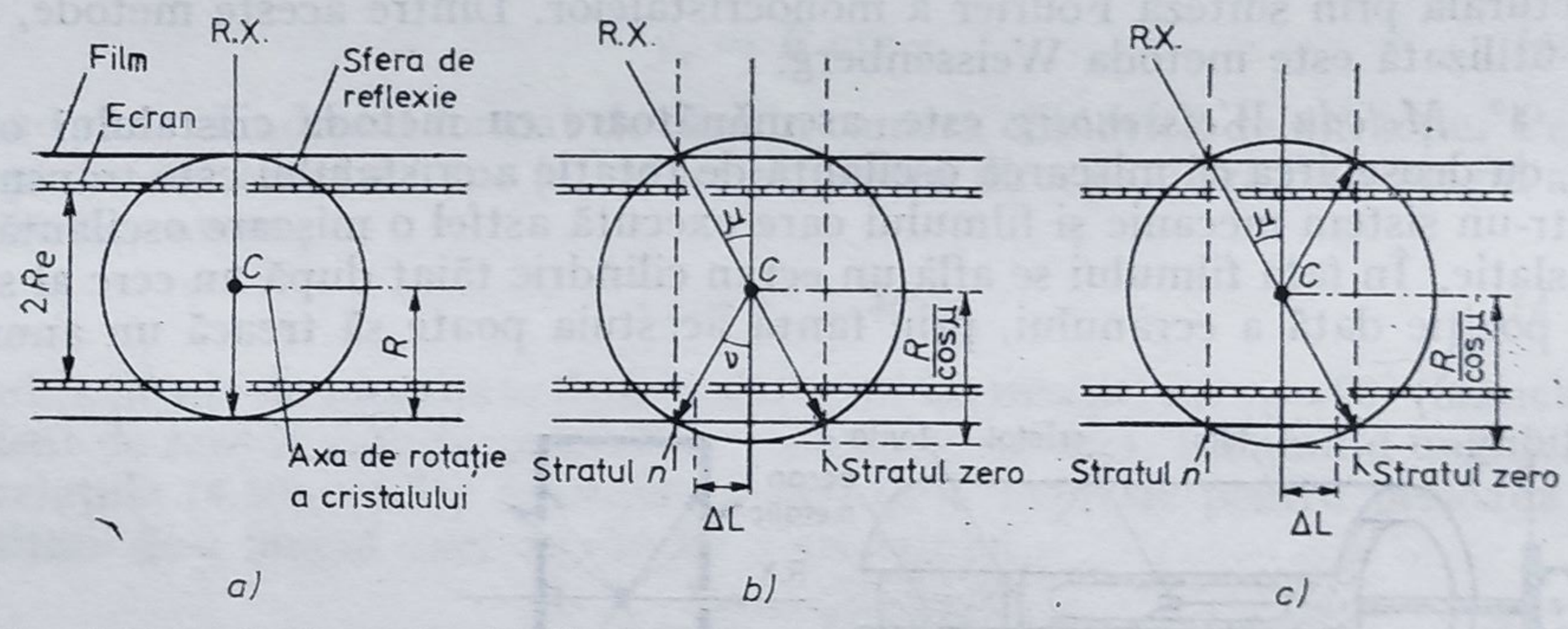


Fig. 4.34. — Secțiune longitudinală prin camera Weissenberg în diferite condiții de lucru: *a* — tehnica înregistrării stratului zero cu fascicul incident perpendicular pe axul camerei; *b* — tehnica înregistrării stratului *n* în montaj echiînclinație; *c* — tehnica înregistrării stratului zero în montaj antiechiînclinație.

origine la cercul ecuatorial al sferei de reflexie. Fie A_-A_+ un astfel de șir (fig. 4.35 *a*, *b*). În timpul rotirii în jurul originii O, în planul ecuatorial, nodurile acestui șir vor traversa cercul ecuatorial după diferite unghiuri de rotație $\omega_1^{(+)}, \omega_2^{(+)}, \ldots, \omega_n^{(+)}$. Din figura 4.35 *b* se observă că oricare ar fi nodul reciproc al șirului central A_-A_+, există egalitatea $\omega_n=\theta_n$ astfel că, în cazul unui goniometru Weissenberg cu scară nedistorsionată, acestui șir central de

noduri A_A_+ din rețeaua reciprocă îi va corespunde în imagine un șir de spoturi așezate după o dreaptă cu panta 2 (fig. 4.35 *c*). (Goniometrul Weissenberg cu scară nedistorsionată are camera de difracție astfel că diametrul filmului este 57,3 mm, iar în urma unei rotații cu 2° a cristalului, filmul suferă o translație cu 1 mm. Unghiul 2θ este o măsură a rotației cristalului, iar unghiul ω

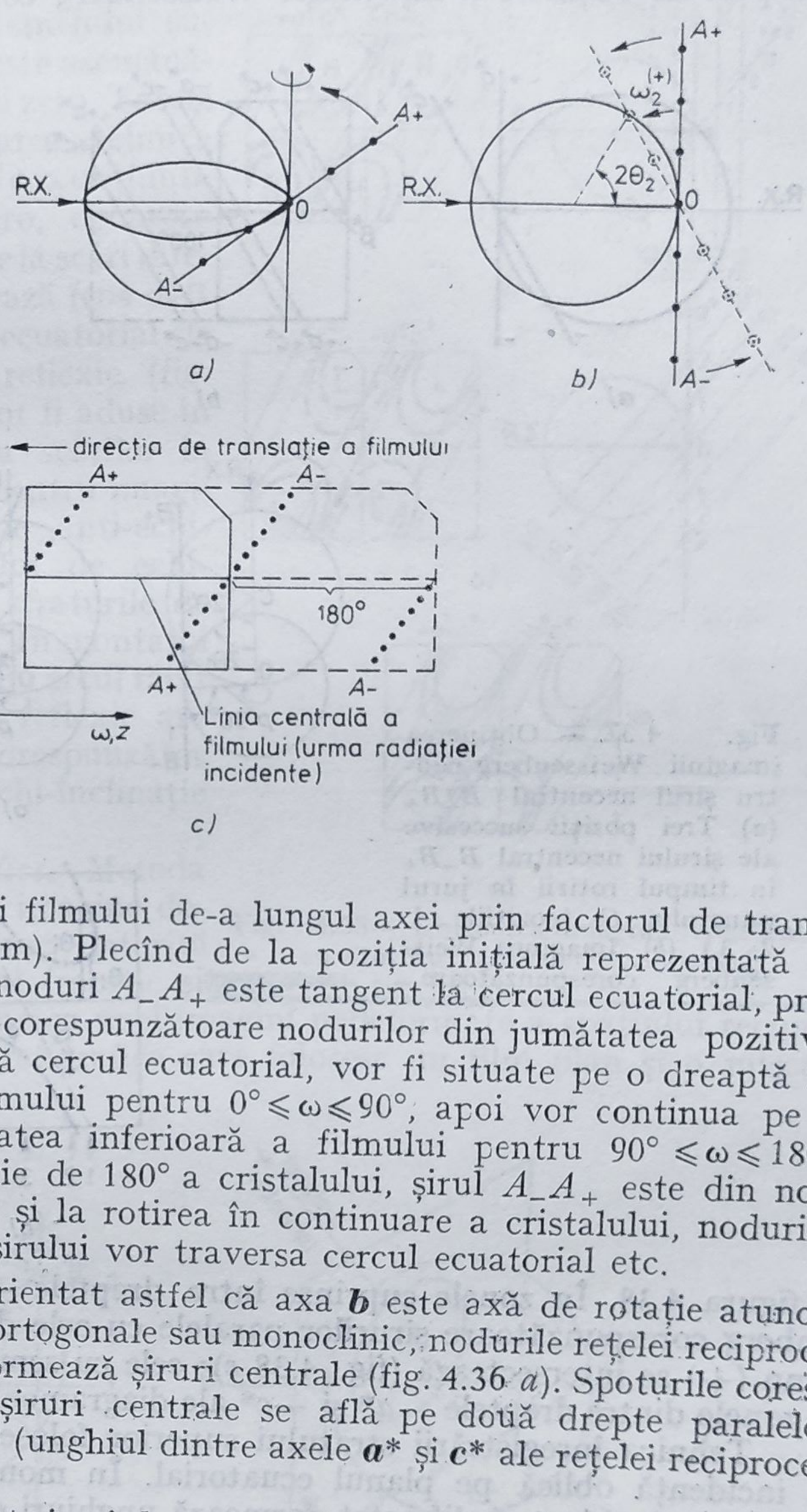


Fig. 4.35. — Obținerea imaginii de difracție Weissenberg pentru un șir central $A_+ A_$ de noduri ale rețelei reciproce (*a*, *b*) și imaginea Weissenberg corespunzătoare (*c*)

este o măsură a translației filmului de-a lungul axei prin factorul de transformare 2° reprezintă 1 mm). Plecînd de la poziția inițială reprezentată în figura 4.35 *b*, cînd șirul de noduri A_A_+ este tangent la cercul ecuatorial, prin rotirea cristalului spoturile corespunzătoare nodurilor din jumătatea pozitivă a șirului și care traversează cercul ecuatorial, vor fi situate pe o dreaptă în jumătatea superioară a filmului pentru $0° \leqslant \omega \leqslant 90°$, apoi vor continua pe o dreaptă paralelă în jumătatea inferioară a filmului pentru $90° \leqslant \omega \leqslant 180°$ (fig. 4.25 *c*). După o rotație de 180° a cristalului, șirul A_A_+ este din nou tangent cercului ecuatorial și la rotirea în continuare a cristalului, nodurile din jumătatea negativă a șirului vor traversa cercul ecuatorial etc.

Dacă cristalul este orientat astfel că axa $\boldsymbol{b}$ este axă de rotație atunci, pentru sistemele cristaline ortogonale sau monoclinic, nodurile rețelei reciproce aflate pe axele $\boldsymbol{a}^*$ sau $\boldsymbol{c}^*$ formează șiruri centrale (fig. 4.36 *a*). Spoturile corespunzătoare acestor două șiruri centrale se află pe două drepte paralele, decalate cu distanța $\omega = \beta^*$ (unghiul dintre axele $\boldsymbol{a}^*$ și $\boldsymbol{c}^*$ ale rețelei reciproce) (fig. 4.36 *b*).

Șirurile necentrale sînt șiruri de noduri ale rețelei reciproce care nu trec prin centrul de rotație. Fie B_B_+ un astfel de șir, aflat la distanța p de originea rețelei reciproce (fig. 4.37 *a*), care la momentul inițial este paralel cu direcția fasciculului incident. Dacă în punctele de intersecție a acestui șir cu sfera de reflexie se află noduri ale rețelei reciproce, atunci pe film se vor obține două spoturi (fig. 4.37 *b*). Prin rotirea cristalului (și a rețelei reciproce), șirul de noduri B_B_+ se rotește în jurul originii *O* (pozițiile *2*, *3* din figura 4.37 *a*),

iar imaginile spoturilor se vor afla pe niște curbe care au o formă caracteristică (fig. 4.37 *b*).

În cazul cristalelor aparținînd sistemelor cristaline ortogonale sau monoclinic, șirurile necentrale sînt șiruri de noduri paralele cu axele a^* și respectiv c^*. Principiul de obținere a imaginilor Weissenberg corespunzătoare este arătat

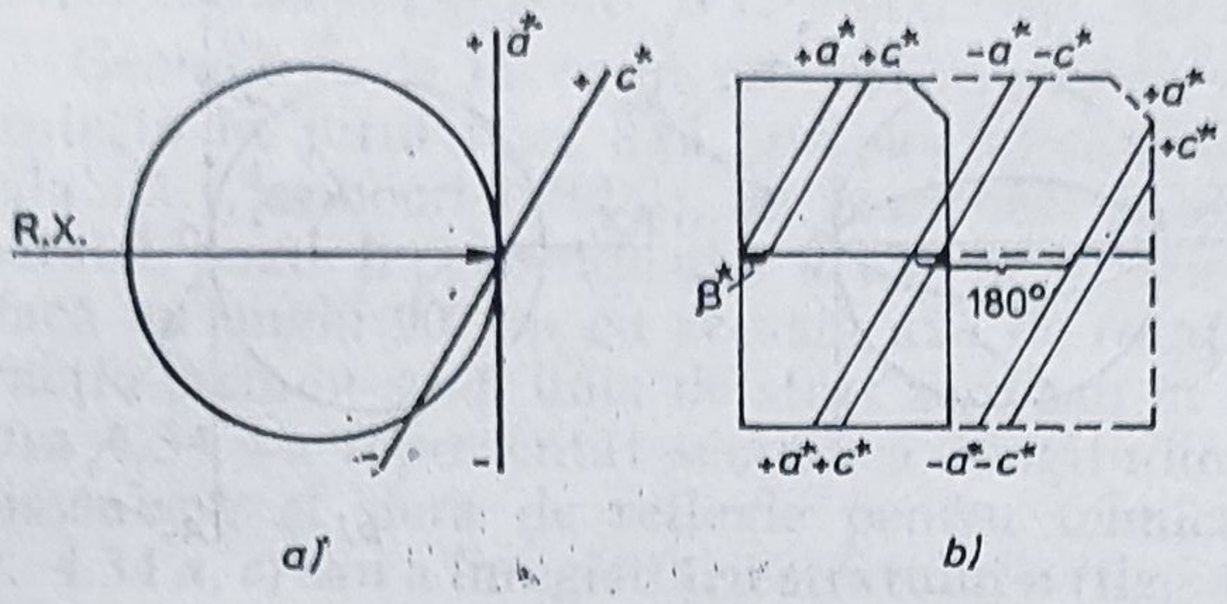


Fig. 4.36. — Obținerea imaginii Weissenberg (*a*) și imaginea Weissenberg (*b*) corespunzătoare nodurilor aflate pe axele a^* și c^* ale rețelei reciproce

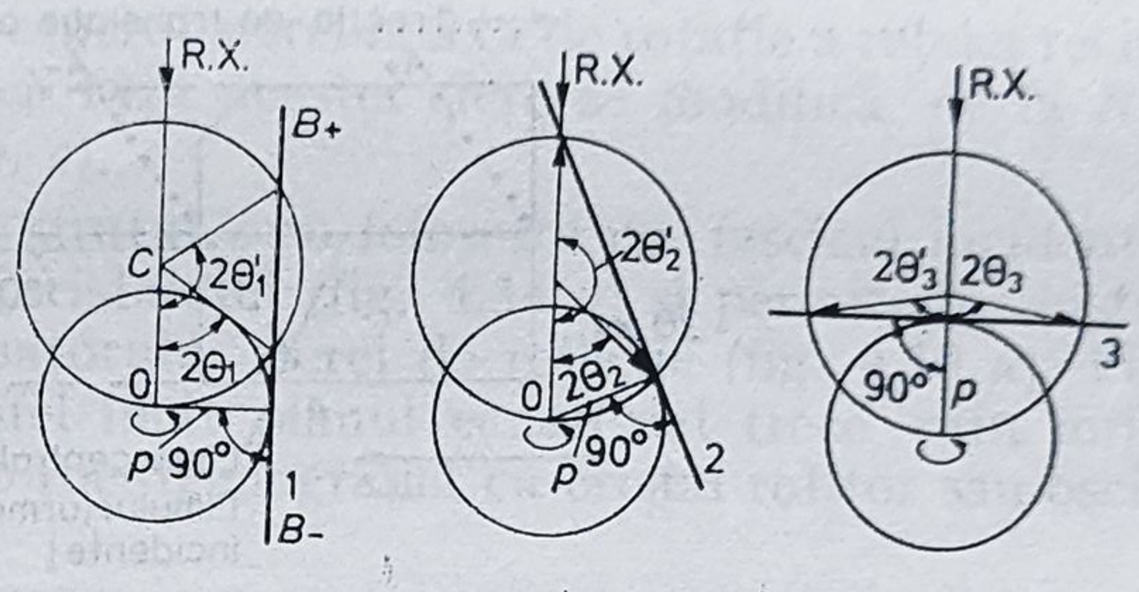
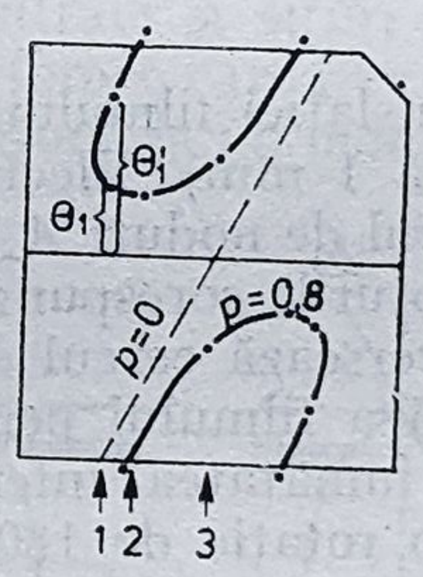


Fig. 4.37. — Obținerea imaginii Weissenberg pentru șirul necentral B_B_+ (*a*) Trei poziții succesive ale șirului necentral B_B_+ în timpul rotirii în jurul punctului O (pozițiile 1, 2, 3,). (*b*) Imaginea Weissenberg corespunzătoare.



în figura 4.38. În zonele cuprinse între dreptele $+a^*$ și $+c^*$ curbele Weissenberg corespunzătoare șirurilor paralele cu cele două axe și care au același semn (+) se intersectează (fig. 4.38 *c*); cele cu semnul minus se intersectează în zonele dintre dreptele $-a^*$ și $-c^*$ ale diagramei Weissenberg.

Tehnica înregistrării stratului superior folosește un fascicul de raze X cu incidență oblică pe planul ecuatorial. În montajul de „echi-înclinație" fasciculele incident și difractat formează unghiuri egale cu planul ecuatorial: $\mu = -\nu$ (fig. 4.34 *b*). (Semnul minus apare deoarece proiecțiile versorilor $\mathbf{s}_0$ și $\mathbf{s}$ pe axa de rotație au sensuri opuse sau, deoarece față de planul ecuatorial, originea rețelei reciproce și conul de difracție se află în jumătăți opuse ale sferei Ewald). În acest caz, fanta ecranului este deplasată față de poziția înregistrării stratului zero cu $\Delta L = R_e \operatorname{tg} \mu$, R_e fiind raza ecranului. Prin acest procedeu, așa cum se observă și din figura 4.34 *b*, este adus pe sfera de reflexie punctul de intersecție al axei de rotație cu stratul n selecționat; acest

punct joacă pentru stratul n același rol ca și originea rețelei reciproce pentru stratul zero (fig. 4.39). Pentru cristalele aparținînd sistemelor cristaline ortogonale sau monoclinic cu axa b ca axă de rotație, în originea O' (care este și centru de rotație) a stratului n se află un nod al rețelei reciproce. Ca urmare, în această situație imaginea stratului superior se formează la fel și este asemănătoare cu imaginea stratului zero. Totuși distribuția spoturilor pentru tehnica stratului n este diferită de cea obținută prin tehnica stratului zero, deoarece aceste imagini sînt obținute la scări diferite; scara cercului mic de rază $(\cos \mu)/\lambda$ și respectiv scara cercului ecuatorial de rază $1/\lambda$ de pe sfera de reflexie (fig. 4.39). Cele două imagini pot fi aduse în coincidență prin reducerea scărilor la una singură dacă folosim pentru imaginea de strat zero montajul de „anti-echi-înclinație" echivalent celui de echi-înclinație utilizat pentru straturile de ordin superior (fig. 4.34 *c*). În montajul anti-echi-înclinație $\mu = \nu$, iar cercul tăiat de stratul zero pe sfera de reflexie are aceeași rază ca și cercul corespunzător stratului n în montajul echi-înclinație (fig. 4.34 *b*, *c*).

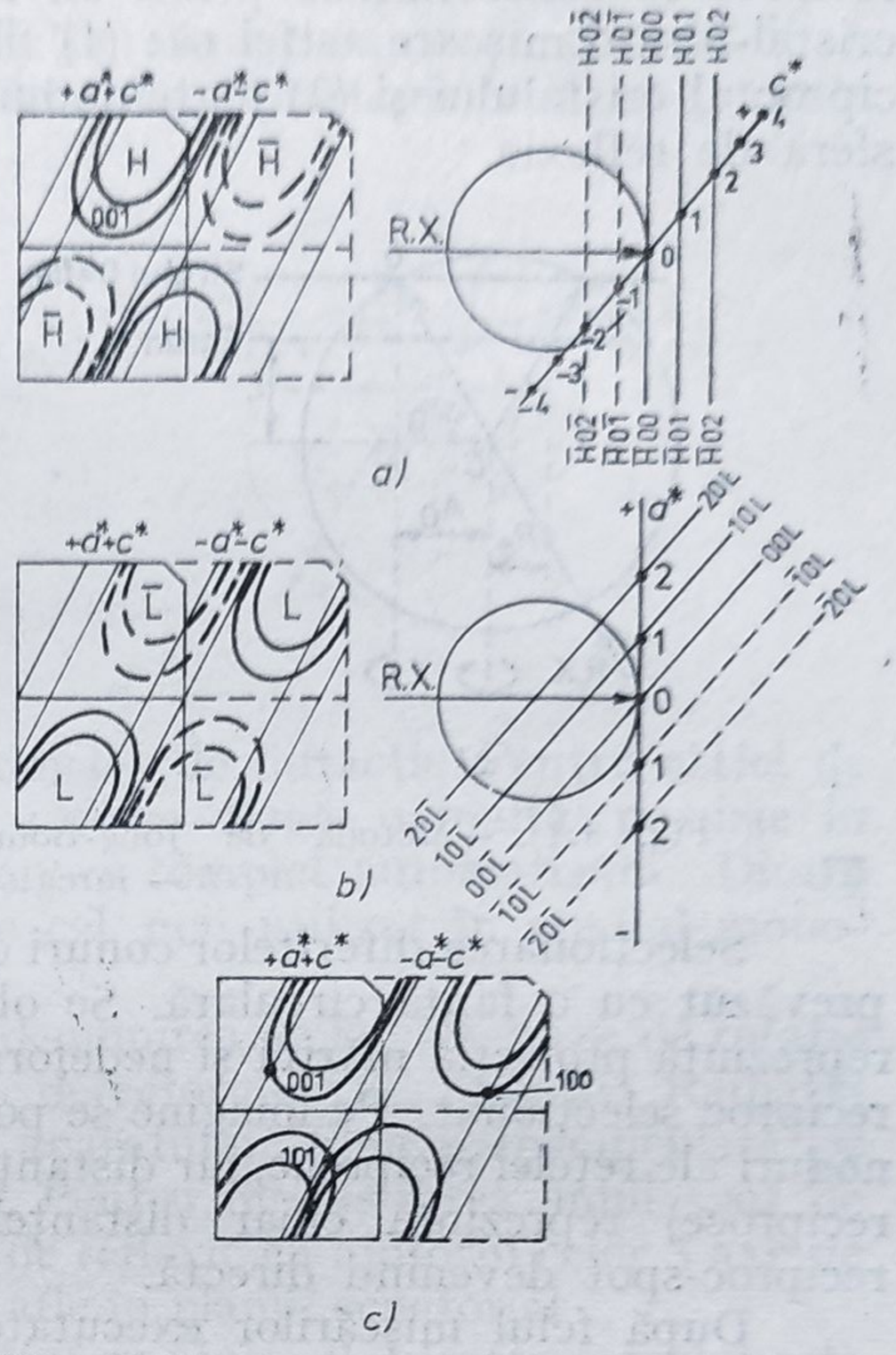


Fig. 4.38— Obținerea imaginii Weissenberg cu ajutorul șirurilor necentrale.

2°. *Metode retigrafice.* Metoda Weissenberg furnizează o imagine deformată a spațiului reciproc datorită formei cilindrice a filmului (rotație și respectiv translație). Obținerea unei imagini nedeformate a spațiului reciproc este posibilă în metodele retigrafice care folosesc un film plan și o mișcare cuplată cristal-film.

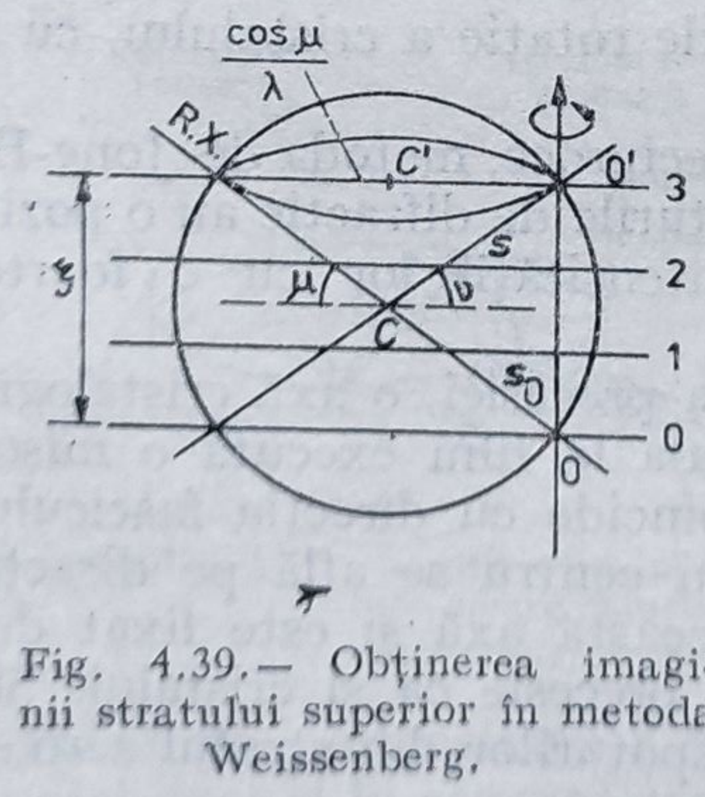


Fig. 4.39.— Obținerea imaginii stratului superior în metoda Weissenberg.

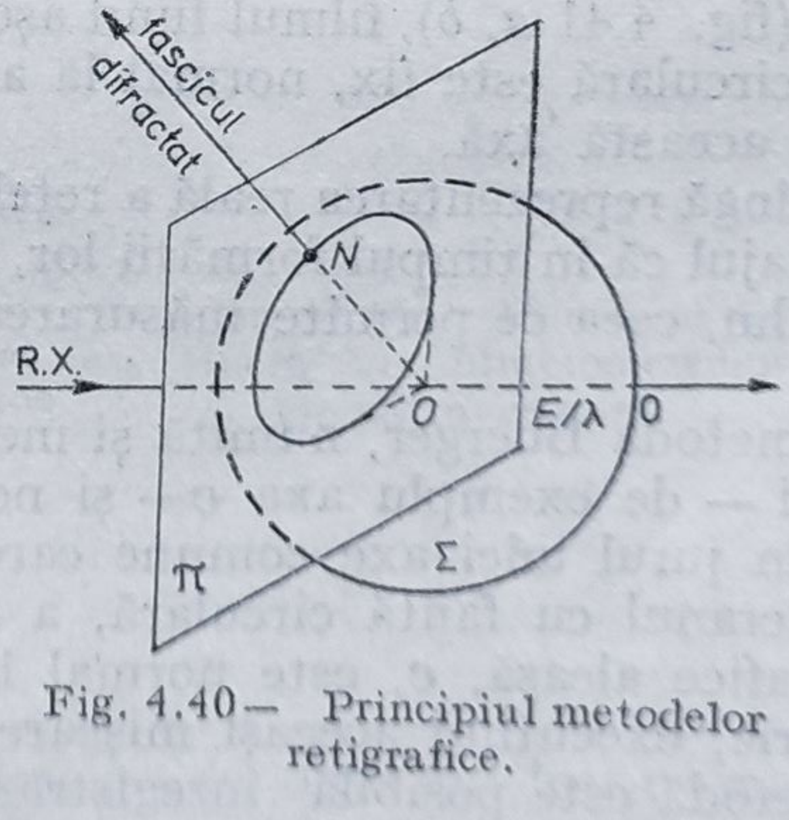


Fig. 4.40— Principiul metodelor retigrafice.

Principiul comun al metodelor retigrafice constă în materializarea, în spațiul fizic, la o scară aleasă $E = \lambda \cdot CO$, a construcției Ewald (fig. 4.40). Cristalul se află în centrul C al sferei de reflexie Σ, iar intersecția unui plan

reciproc π cu această sferă determină cercul director al conului de difracție. De fiecare dată cînd un nod N, aparținînd planului reciproc π traversează sfera de reflexie Σ, prin acest punct trece un fascicul difractat. Acest plan reciproc se concretizează printr-un film fotografic și se imprimă sistemului cristal-film o mișcare astfel că: (1) filmul rămîne fix în raport cu spațiul reciproc al cristalului și (2) toate nodurile planului reciproc traversează succesiv sfera de reflexie.

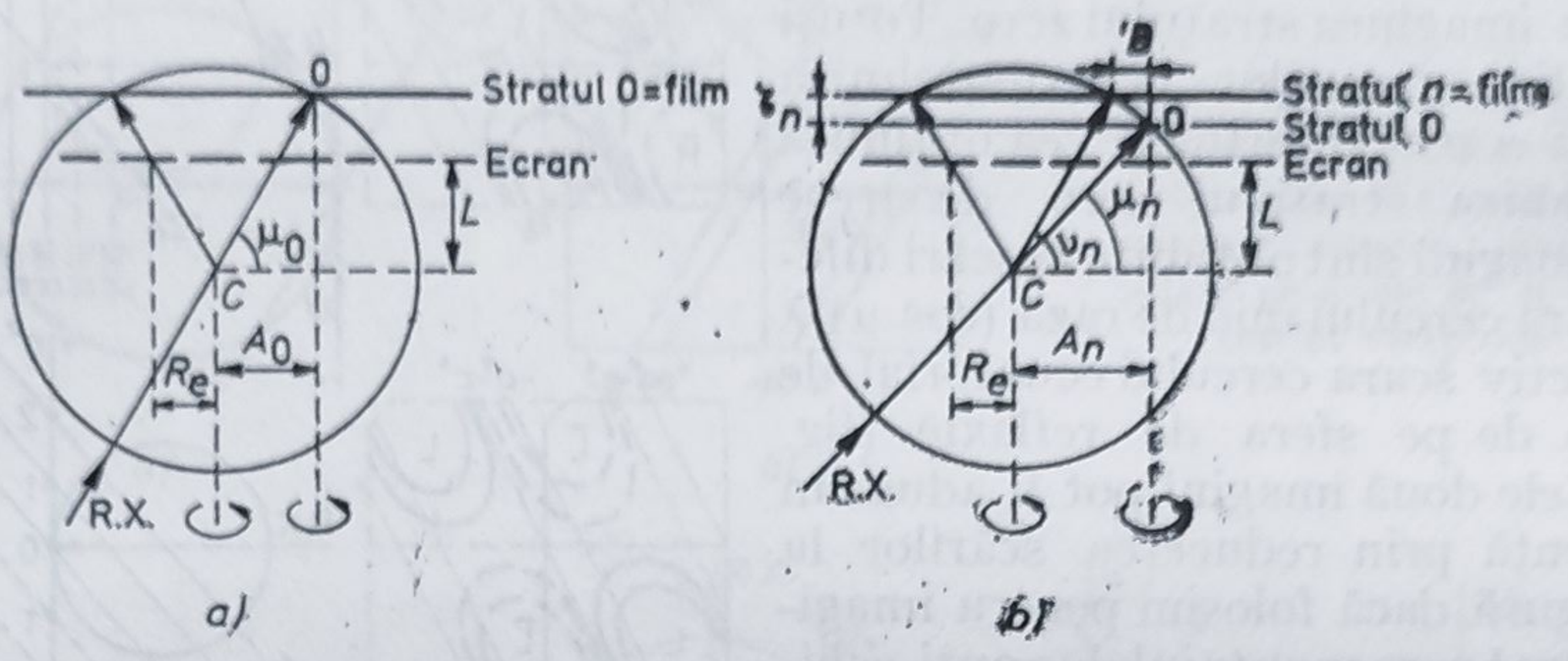


Fig. 4.41. —Metoda de Jong-Bouman: *a* — înregistrare în stratul zero; *b* — înregistrare în stratul *n*.

Selecționarea diferitelor conuri de difracție se face cu ajutorul unui ecran prevăzut cu o fantă circulară. Se obține astfel o imagine de difracție care reprezintă proiecția mărită și nedeformată a distribuției nodurilor din stratul reciproc selecționat. Pe imagine se pot citi direct unghiurile dintre șirurile de noduri ale rețelei reciproce, iar distanțele dintre spoturi (reduse la scara rețelei reciproce) reprezintă chiar distanțele dintre noduri, corespondența nod reciproc-spot devenind directă.

După felul mișcărilor executate de cristal și film se deosebesc două tipuri principale de retigrafe: cu rotație continuă (de Jong-Bouman, Rimsky) sau cu precesie (Buerger).

În metoda de Jong-Bouman cristalul și filmul execută mișcări sincrone în jurul unor axe paralele, aflate la distanța A_n (fig. 4.41). Cristalul se orientează în prealabil cu una din axele sale cristalografice, de exemplu ***c***, în direcția axei de rotație. Înregistrarea spoturilor este posibilă în stratul zero sau în stratul n (fig. 4.41 *a*, *b*), filmul fiind așezat normal la axa de rotație. Ecranul cu fantă circulară este fix, normal la axa de rotație a cristalului, cu centrul fantei pe această axă.

Pe lîngă reprezentarea reală a rețelei reciproce, metoda de Jong-Bouman are avantajul că în timpul formării lor, spoturile de difracție au o poziție fixă față de film, ceea ce permite măsurarea intensității lor cu o foarte mare ușurință.

În metoda Buerger, numită și metoda precesiei, o axă cristalografică a cristalului — de exemplu axa ***c*** — și normala la film execută o mișcare de precesie în jurul unei axe comune care coincide cu direcția fasciculului incident. Ecranul cu fantă circulară, a cărui centru se află pe direcția axei cristalografice aleasă, ***c***, este normal la această axă și este fixat de capul goniometric, executînd aceeași mișcare de precesie ca și cristalul. Și cu această metodă este posibilă înregistrarea spoturilor din stratul zero sau din oricare alt strat n (fig. 4.42 *a*, *b*).

Metodele retigrafice au dezavantajul că acoperă un domeniu mai restrîns din stratul reciproc studiat, în comparație cu metoda Weissenberg. Spre deosebire de metoda Weissenberg, la care cristalul este orientat cu o axă

perpendicular pe direcția fasciculului incident de raze X, în metodele retigrafice punctul de plecare este orientarea cristalului cu o axă paralel la fasciculul incident și apoi înclinarea cristalului față de această poziție cu un unghi $90°-\mu$ (fig. 4.41, 4.42).

d. *Metode difractometrice.* Metoda fotografică este cea mai comodă și cea mai utilizată în studiul monocristalelor, însă această metodă nu permite

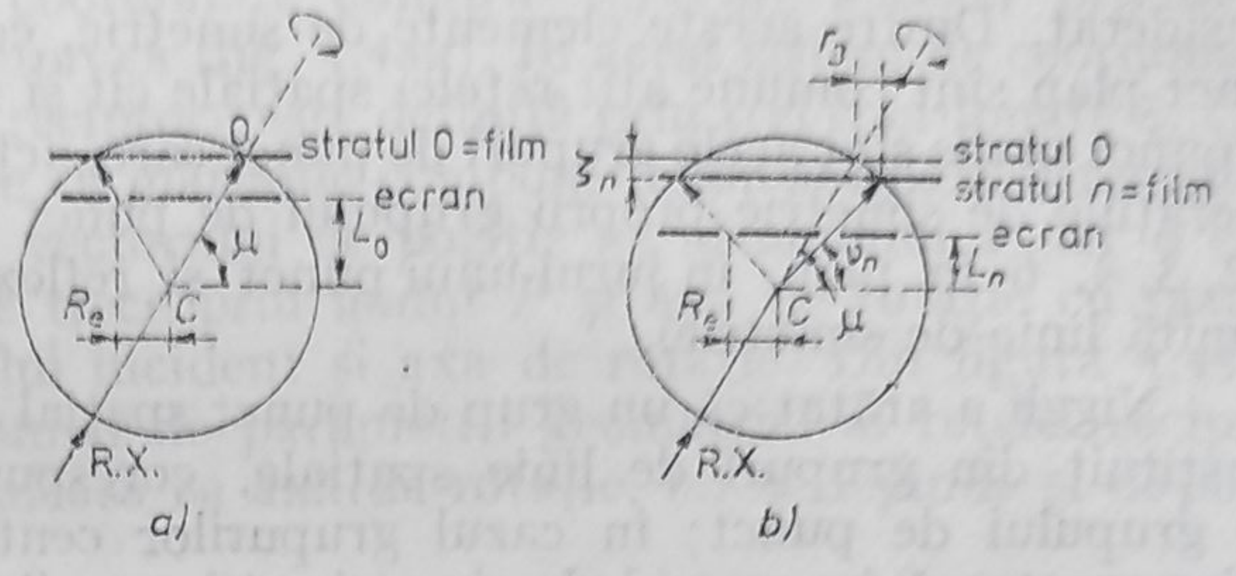


Fig. 4.42. — Metoda Buerger: *a* — înregistrare în stratul zero; *b* — înregistrare în stratul *n*.

măsurarea cu precizie a intensității maximelor de difracție. Pentru astfel de măsurători se folosesc difractometrele care, pe lîngă o înaltă precizie în măsurători de intensitate, au și o funcționare complet automatizată. Dintre acestea, difractometrul cu 4 cercuri este cel mai utilizat în studiul monocristalelor.

Difractometrul cu 4 cercuri își trage denumirea de la cele 4 axe de rotație folosite la poziționarea cristalului și a detectorului de radiații. Radiația incidentă se află în planul ecuatorial al aparatului, fiind perpendiculară pe axa de rotație a detectorului (fig. 4.43). Pentru înregistrarea unui spot de difracție cristalul este adus într-o poziție de reflexie cu ajutorul celor 3 axe de rotație, astfel ca radiația difractată să se afle în planul ecuatorial.

Înainte de a începe studiul unui cristal cu ajutorul difractometrului este necesară cunoașterea aproximativă a constantelor de rețea, a simetriei cît și a orientării cristalului față de axele capului goniometric pe care se află montat. Deși în principiu aceste probleme pot fi rezolvate și cu difractometrul, se obișnuiește folosirea metodelor fotografice. Motivul începerii studiului unui cristal cu o metodă fotografică constă în obținerea unei imagini de ansamblu

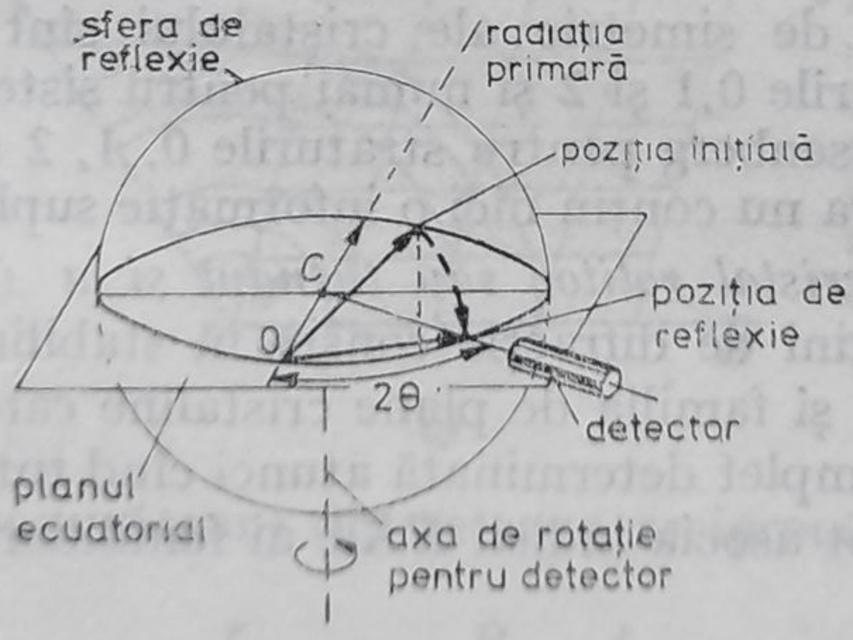


Fig. 4.43. — Principiul de lucru al difractometrului cu patru cercuri.

asupra distribuției intensităților maximelor de difracție într-o mare parte a rețelei reciproce și în recunoașterea din această imagine de difracție a unor particularități în structura cristalului. Prin folosirea inițială a tehnicii fotografice nu se mai lucrează orbește cu difractometrul, care, fiind comandat de un calculator, culege automat datele după programul prestabilit.

perpendicular pe direcţia fasciculului incident de raze X, în metodele retigrafice punctul de plecare este orientarea cristalului cu o axă paralel la fasciculul incident şi apoi înclinarea cristalului faţă de această poziţie cu un unghi $90°-\mu$ (fig. 4.41, 4.42).

d. *Metode difractometrice.* Metoda fotografică este cea mai comodă şi cea mai utilizată în studiul monocristalelor, însă această metodă nu permite

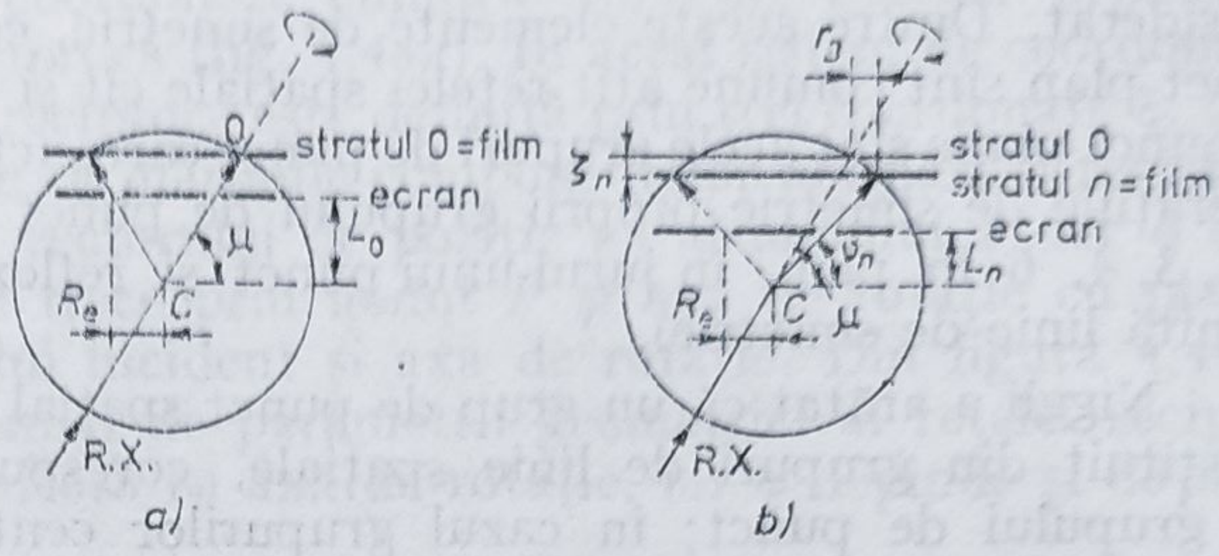


Fig. 4.42. — Metoda Buerger: *a* — înregistrare în stratul zero; *b* — înregistrare în stratul *n*.

măsurarea cu precizie a intensităţii maximelor de difracţie. Pentru astfel de măsurători se folosesc difractometrele care, pe lîngă o înaltă precizie în măsurători de intensitate, au şi o funcţionare complet automatizată. Dintre acestea, difractometrul cu 4 cercuri este cel mai utilizat în studiul monocristalelor.

Difractometrul cu 4 cercuri îşi trage denumirea de la cele 4 axe de rotaţie folosite la poziţionarea cristalului şi a detectorului de radiaţii. Radiaţia incidentă se află în planul ecuatorial al aparatului, fiind perpendiculară pe axa de rotaţie a detectorului (fig. 4.43). Pentru înregistrarea unui spot de difracţie cristalul este adus într-o poziţie de reflexie cu ajutorul celor 3 axe de rotaţie, astfel ca radiaţia difractată să se afle în planul ecuatorial.

Înainte de a începe studiul unui cristal cu ajutorul difractometrului este necesară cunoaşterea aproximativă a constantelor de reţea, a simetriei cît şi a orientării cristalului faţă de axele capului goniometric pe care se află montat. Deşi în principiu aceste probleme pot fi rezolvate şi cu difractometrul, se obişnuieşte folosirea metodelor fotografice. Motivul începerii studiului unui cristal cu o metodă fotografică constă în obţinerea unei imagini de ansamblu

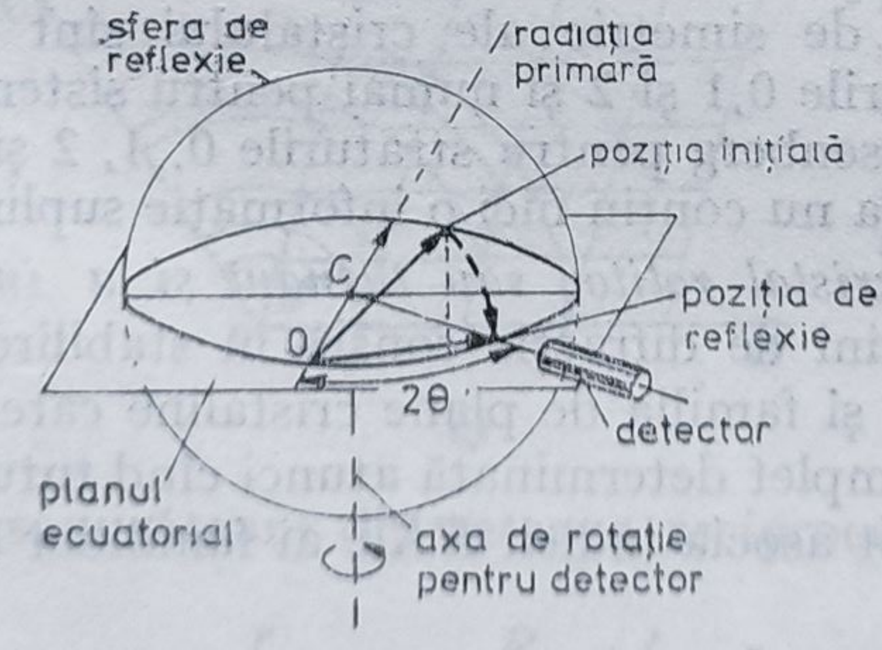


Fig. 4.43. — Principiul de lucru al difractometrului cu patru cercuri.

asupra distribuţiei intensităţilor maximelor de difracţie într-o mare parte a reţelei reciproce şi în recunoaşterea din această imagine de difracţie a unor particularităţi în structura cristalului. Prin folosirea iniţială a tehnicii fotografice nu se mai lucrează orbeşte cu difractometrul, care, fiind comandat de un calculator, culege automat datele după programul prestabilit.

a. *Corelarea imaginilor Weissenberg cu grupurile spațiale cristaline.* Imaginea Weissenberg reprezintă proiecția deformată — de geometria aparatului—a unui plan din rețeaua reciprocă, normal la axa de rotație, numit strat și care este selecționat cu ajutorul ecranului cu fantă. Ca urmare, imaginea Weissenberg conține toate elementele de simetrie proprii planului reciproc considerat. Dintre aceste elemente de simetrie, cele care aparțin grupului de punct plan sînt comune atît rețelei spațiale cît și rețelei reciproce. (Grupurile de punct plane sînt acele grupuri de punct care, acționînd în plan, îl lasă pe loc. Operațiile de simetrie proprii grupului de punct plan sînt rotații de ordinul 1, 2, 3, 4, 6 în plan, în jurul unui punct și reflexia în plan față de o dreaptă numită linie de simetrie).

Niggli a arătat că un grup de punct spațial poate fi considerat ca fiind constituit din grupuri de linie spațiale, corespunzătoare diferitelor direcții ale grupului de punct; în cazul grupurilor centrosimetrice, aceste direcții se intersectează în centrul de simetrie. (Grupurile de linie spațiale sînt acele grupuri care prin acțiunea lor lasă fixă în spațiu o dreaptă. Proiectarea acestor grupuri de linie spațiale pe un plan normal la dreapta fixă dă naștere celor 10 grupuri de punct plane, numite și grupuri Niggli.)

Dacă se alege ca axă de rotație a cristalului, axa unuia din grupurile de linie spațiale corespunzător, atunci proiecția acestui grup pe un plan normal la axă dă grupul de punct plan al imaginii Weissenberg de strat n; grupul de punct plan al stratului de ordin zero conține în plus un centru de simetrie.

Grupurile de punct plane se deosebesc între ele și se recunosc ușor în imaginile Weissenberg corespunzătoare rotirii cristalului într-un interval ω de 360°, prin: (1) numărul de repetiții ale spoturilor echivalente și (2) numărul de linii de simetrie (șiruri centrale). Identificarea grupului de punct plan permite cunoașterea rețelei reciproce plane. Aranjarea spațială a acestor rețele reciproce plane, pentru construirea rețelei reciproce spațiale, este dictată de grupul de linie spațial al axei de rotație a cristalului.

Elementele simetriei de translație ale rețelei reciproce, fără a fi identice cu cele ale rețelei spațiale, dar care sînt determinate de acestea, sînt puse în evidență de distribuțiile spoturilor în straturile de diferite ordine. Pentru determinarea elementelor de simetrie ale cristalului sînt necesare imagini Weissenberg pentru straturile 0,1 și 2 și numai pentru sistemul romboedric sînt necesare imagini Weissenberg pentru straturile 0, 1, 2 și 3. Imaginile straturilor superioare acestora nu conțin nici o informație suplimentară.

b. *Indexarea imaginilor de cristal rotitor sau turnant și a imaginilor Weissenberg.* Indexarea unei imagini de difracție constă în stabilirea corespondenței între spotul din imagine și familia de plane cristaline care l-a produs. Această corespondență este complet determinată atunci cînd tuturor spoturilor imaginii de difracție li se pot asocia indicii HKL ai familiilor de plane cristaline respective.

Operația de indexare este necesară pentru:

— determinarea indicilor și a intensităților spoturilor din imaginea de difracție;

— verificarea corectitudinii geometriei rețelei care a fost atribuită cristalului pe baza imaginilor de difracție, de exemplu a imaginilor Weissenberg;

— identificarea acelor maxime de difracție care, neîncadrîndu-se în clasele de extincții respective, nu apar în imagine ca urmare a intensității lor extrem de redusă.

Indexarea constă în determinarea coordonatelor (x, y) ale tuturor spoturilor imaginii de difracție și stabilirea legăturii dintre aceste coordonate și coordonatele nodurilor rețelei reciproce. Datorită simetriei cilindrice a montajelor cu cristal rotitor, oscilant sau Weissenberg, se introduce în spațiul reciproc un sistem de coordonate cilindric care are aceeași origine și axă de rotație cu rețeaua reciprocă (fig. 4.44*a*). În acest sistem de coordonate, poziția unui nod P al rețelei reciproce este definită prin trei coordonate ξ, ζ, φ. Coordonatele ξ și ζ sînt egale cu mărimile componentelor normală și respectiv paralelă la axa de rotație a vectorului de poziție $\boldsymbol{r}^*$ al nodului P, iar φ este unghiul format de planul ce trece prin nodul P și axa de rotație cu planul definit de direcția fasciculului incident și axa de rotație. Din figura 4.44 se observă că ξ și ζ depind numai de parametrii geometrici ai rețelei reciproce și de axa cristalografică aleasă ca axă de rotație, iar φ depinde și de poziția inițială a cristalului.

Relațiile de trecere de la coordonatele rectangulare plane (x, y) ale spoturilor de pe filmul desfășurat, la coordonatele cilindrice (ξ, ζ) ale nodu-

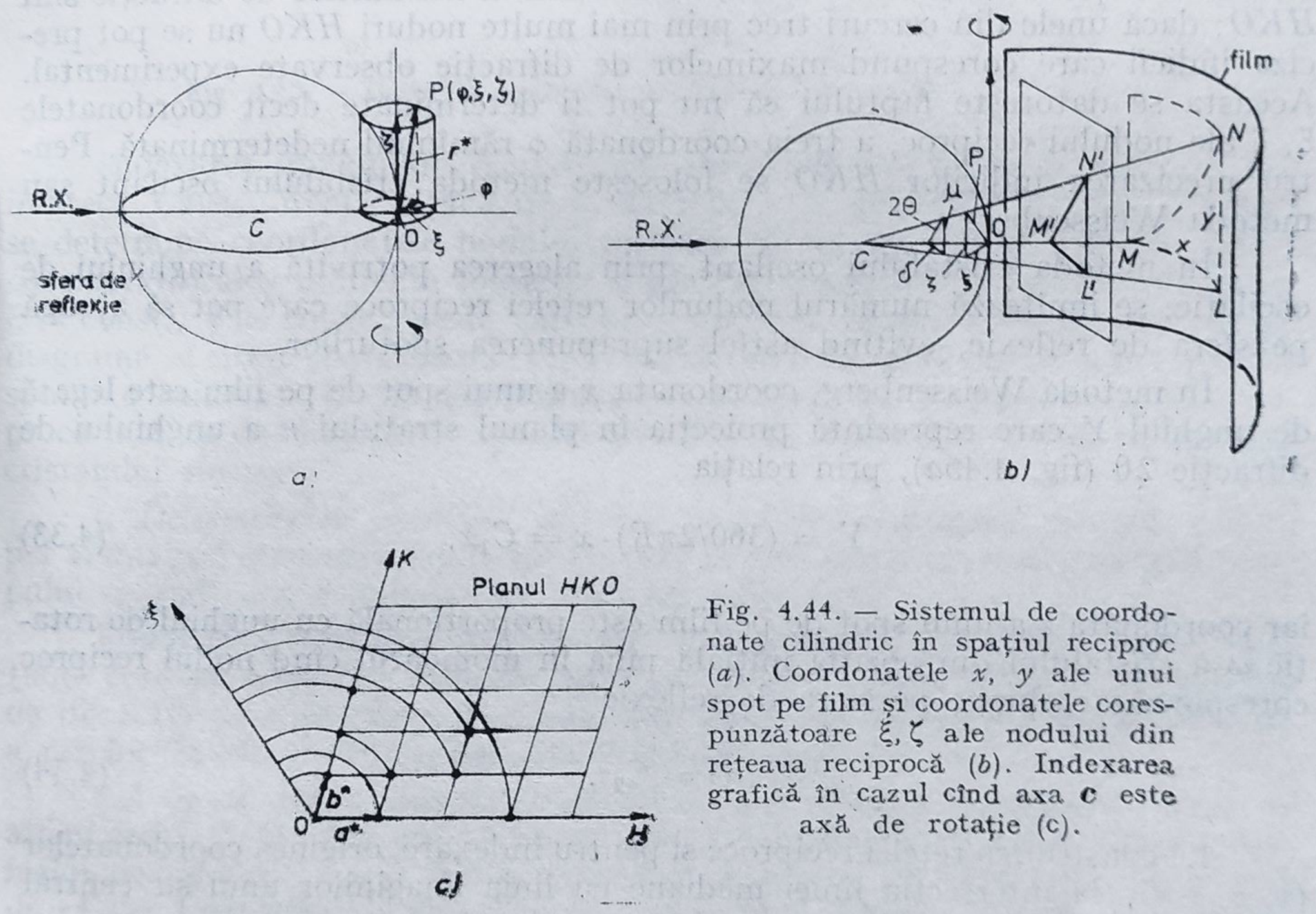


Fig. 4.44. — Sistemul de coordonate cilindric în spațiul reciproc (*a*). Coordonatele x, y ale unui spot pe film și coordonatele corespunzătoare ξ, ζ ale nodului din rețeaua reciprocă (*b*). Indexarea grafică în cazul cînd axa **c** este axă de rotație (c).

rilor corespunzătoare din rețeaua reciprocă, sînt (fig. 4.44*b*):

$$\xi = \left[1 + \frac{R}{y^2 + R^2}\left(R - 2\sqrt{y^2 + R^2}\cos\frac{x}{R}\right)\right]^{1/2},$$

$$\zeta = \frac{y}{\sqrt{y^2 + R^2}}. \qquad (4.32)$$

Aici R este raza cilindrului format de film în camera de difracție, iar raza sferei de reflexie s-a luat egală cu unitatea.

Indexarea imaginilor de difracție obținute prin metoda cristalului rotitor sau metoda cristalului oscilant constă în:

— Determinarea coordonatelor (x, y) ale spoturilor de pe film (fig. 4. 31*a*).

— Determinarea coordonatelor (ξ, ζ) prin calcul, din relațiile (4.32), sau cu ajutorul diagramei Bernal. (Diagrama Bernal este formată din două familii de curbe $f_1(x, y)$ și $f_2(x, y)$ definite prin relațiile (4.32) pentru $\xi =$ = const. și respectiv $\zeta =$ const.).

— Căutarea nodului (nodurilor) HKL din rețeaua reciprocă deja cunoscută, care să corespundă perechii de valori ξ și ζ obținute.

Dacă axa de rotație a cristalului coincide cu axa cristalografică $\boldsymbol{c}$, atunci $\zeta = Lc^*$, adică indicele L este egal cu numărul liniei de strat. Ceilalți doi indici H, K se determină prin calcul sau grafic. Indexarea grafică este mult mai simplă și pornește de la planul de noduri HKO din rețeaua reciprocă reprezentat grafic cu valorile deja cunoscute pentru $\boldsymbol{a}^*$ și $\boldsymbol{b}^*$ (fig. 4.44*c*). Cercurile cu centrul în originea rețelei reciproce și razele egale cu valorile găsite ξ_n trec prin cîte unul sau mai multe noduri HKO. Dacă unele din aceste cercuri trec prin cîte un nod HKO, atunci indicii maximelor de difracție sînt HKO; dacă unele din cercuri trec prin mai multe noduri HKO nu se pot preciza indicii care corespund maximelor de difracție observate experimental. Aceasta se datorește faptului că nu pot fi determinate decît coordonatele ξ, ζ ale nodului reciproc, a treia coordonată φ rămînînd nedeterminată. Pentru precizarea indicilor HKO se folosește metoda cristalului oscilant sau metoda Weissenberg.

În metoda cristalului oscilant, prin alegerea potrivită a unghiului de oscilație, se limitează numărul nodurilor rețelei reciproce care pot să ajungă pe sfera de reflexie, evitînd astfel suprapunerea spoturilor.

În metoda Weissenberg, coordonata x a unui spot de pe film este legată de unghiul Y care reprezintă proiecția în planul stratului n a unghiului de difracție 2θ (fig. 4.45*a*), prin relația

$$Y = (360/2\pi R) \cdot x = C_1 x, \tag{4.33}$$

iar coordonata z a unui spot de pe film este proporțională cu unghiul de rotație ω a cristalului din poziția inițială pînă în momentul cînd nodul reciproc corespunzător ajunge pe sfera de reflexie

$$\omega = C_2 z. \tag{4.34}$$

La construirea rețelei reciproce și pentru indexare, originea coordonatelor $(x, z$ se ia la intersecția liniei mediane cu linia imaginilor unui șir central (fig. 4.45 *b*).

În montajul de echiînclinație (fig. 4.34*b*) relația de transformare pentru perechea de coordonate (y, ξ) este dată de (4.32); coordonata ξ este folosită la determinarea unghiului de echiînclinație μ_e

$$\sin \mu_e = \xi/2 \tag{4.35}$$

cu ajutorul căruia este selectat stratul de spoturi dorit.

Relațiile de transformare pentru perechile de coordonate (x, ξ) și (z, φ) sînt:

$$\xi = \left(4 - \frac{y'^2}{y^2 + R^2}\right)^{1/2} \sin \frac{C_1 x}{2}, \tag{4.36}$$

$$\overline{\varphi} = C_2 z - C_1 x/2$$

(aici $\overline{\varphi} = \pi/2 - \varphi$).

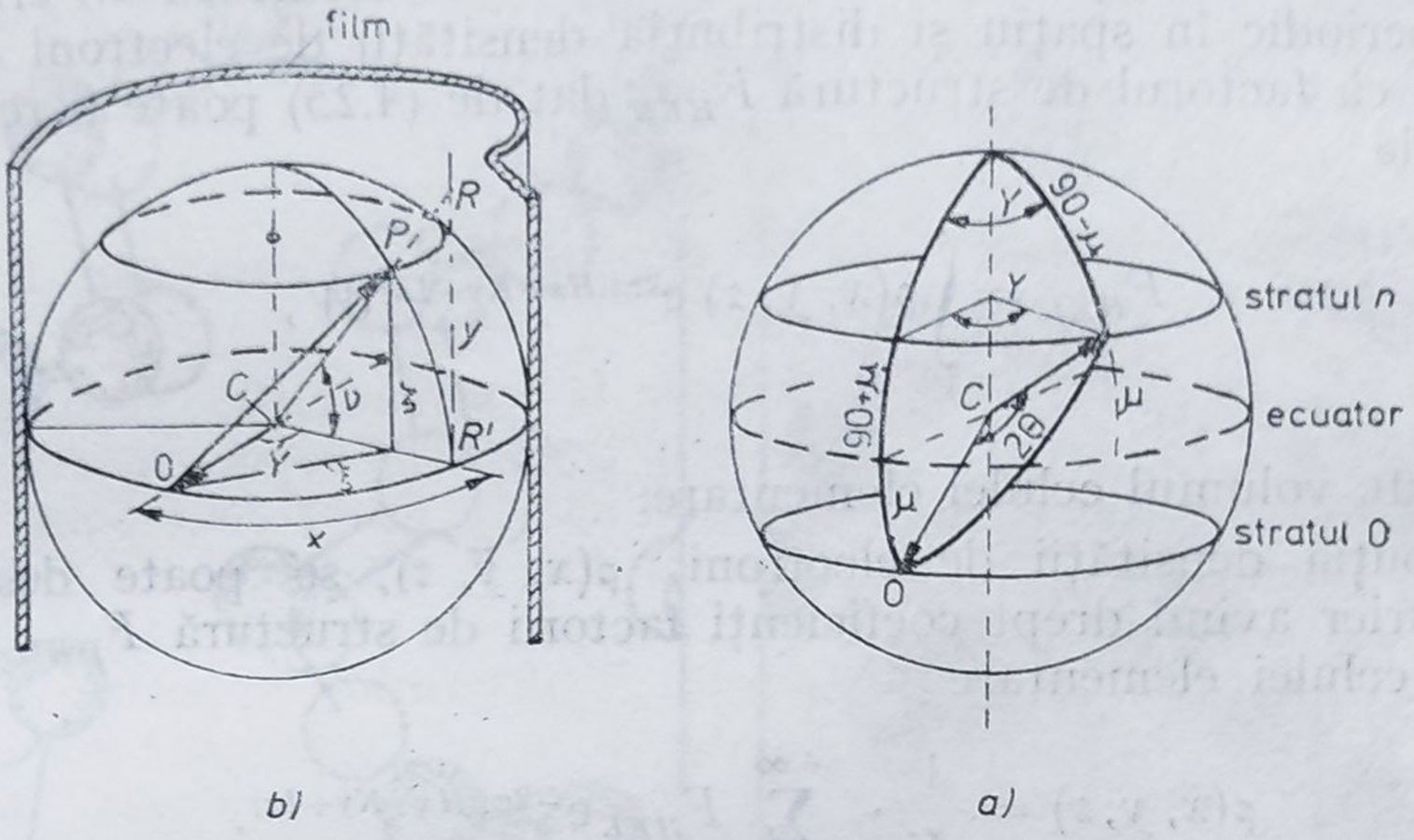


Fig. 4.45. — Definiția unghiului $Y(a)$ și a coordonatelor Ewald (b).

Indexarea imaginilor Weissenberg de echiînclinație se face direct sau indirect. Calea directă pleacă de la valorile x, z măsurate pe film, cu care se determină coordonatele nodului reciproc $(\xi, \overline{\varphi})$ din (4.36), pentru stratul considerat. Calea indirectă folosește diagrame constituite din seturi de curbe $\xi = \text{const.}$, $\overline{\varphi} = \text{const.}$, peste care se suprapune filmul Weissenberg; de pe diagramă se citesc coordonatele $(\xi, \overline{\varphi})$ ale nodului reciproc căruia îi corespunde spotul considerat. După determinarea coordonatelor nodurilor rețelei reciproce care au dat naștere la spoturi de difracție, indexarea se face ca în cazul cristalului rotitor.

c. *Determinarea pozițiilor atomilor în celula elementară*. Scopul principal al analizei structurii cristaline cu raze X este determinarea simetriei (grupului spațial) și a coordonatelor atomilor individuali.

Simetria structurii cristaline este reprezentată de simetria rețelei spațiale corespunzătoare; această simetrie determină distribuția maximelor de difracție pe roentgenograma obținută prin una din metodele de difracție a razelor X (de exemplu, metoda Weissenberg).

Cel de al doilea element constitutiv al structurii cristaline — baza de atomi asociată fiecărui nod al rețelei spațiale — determină intensitatea maximelor de difracție, I_{HKL}, prin intermediul factorilor de structură F_{HKL} dați de (4.25). Coordonatele atomilor nu pot fi însă obținute direct din valorile pentru $|F_{HKL}|^2$, deoarece nu se cunosc fazele α_{HKL} ale acestor factori de structură, care pot fi reprezentați sub forma (4.26).

O metodă indirectă pentru determinarea coordonatelor atomilor constă în propunerea unui model cu o structură care ține seama de pozițiile cerute de grupul spațial al cristalului. Pentru acest model de structură se calculează valorile $|F_{HKL}|^2$ și apoi acestea se compară cu intensitățile maximelor de difracție corespunzătoare observate.

O altă metodă de obținere a coordonatelor atomilor în celula elementară folosește distribuția electronilor care participă la împrăștierea coerentă a razelor X. Distribuția densității de electroni este descrisă de funcția $\rho(x, y, z)\mathrm{d}V$ care reprezintă numărul de electroni aflați în volumul $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$ din jurul punctului de coordonate x, y, z aparținînd celulei elementare (coordonatele x, y, z sînt exprimate în unități a, b, c respectiv).

Funcția densitate de electroni $\rho(x, y, z)$ ia valoarea maximă în punctul în care se află atomul, și zero în rest. Atomii care formează un cristal fiind distribuiți periodic în spațiu și distribuția densității de electroni este periodică, astfel că factorul de structură F_{HKL} dat de (4.25) poate fi reprezentat prin integrala

$$F_{HKL} = \int_V \rho(x, y, z)\, \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(Hx+Ky+Lz)}\, \mathrm{d}V, \tag{4.37}$$

în care V este volumul celulei elementare.

Distribuția densității de electroni, $\rho(x, y, z)$, se poate descompune în serie Fourier avînd drept coeficienți factorii de structură F_{HKL} raportați la volumul celulei elementare

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{\substack{H, K, L \\ -\infty}}^{+\infty} F_{HKL}\, \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}(Hx+Ky+Lz)}. \tag{4.38}$$

Valorile lui $\rho(x, y, z)$ fiind reale, trebuie ca $F_{HKL} = F^*_{\overline{HKL}}$, ceea ce este echivalent cu valabilitatea legii lui Friedel potrivit căreia imaginile de difracție sînt în general centrosimetrice, adică

$$I_{HKL} = I_{\overline{HKL}}. \tag{4.39}$$

Folosind relația (4.26), expresia (4.38) se scrie

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{\substack{H, K, L \\ -\infty}}^{+\infty} |F_{HKL}| \cos\left[2\pi(Hx + Ky + Lz) - \alpha_{HKL}\right], \tag{4.40}$$

cu $F_{000} = \int_V \rho(x, y, z)\, \mathrm{d}V$, adică numărul total de electroni din celula elementară.

Dacă structura cristalină considerată are un centru de simetrie în originea sistemului de coordonate, atunci $\rho(x, y, z) = \rho(-x, -y, -z)$, ceea ce implică $\alpha = 0$ sau π.

Cu ajutorul seriilor Fourier se poate reprezenta grafic distribuția de electroni, fiind posibilă astfel conturarea pozițiilor centrelor atomilor celulei elementare. Deoarece reprezentarea tridimensională a funcției $\rho(x, y, z)$ este dificilă, se folosește proiecția pe o față a celulei sau pe un plan perpendicular la o direcție mai importantă din cristal. De exemplu, proiecția funcției de distribuție a densității de electroni pe planul (001) este reprezentată prin

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \cdot \sum_{\substack{H, K \\ -\infty}}^{+\infty} F_{HKO}\, \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}(Hx+Ky)}, \tag{4.41}$$

unde A este aria feței (001) a celulei. O ilustrare a distribuției densității de electroni și a structurii corespunzătoare este arătată în figura 4.46. Distri-

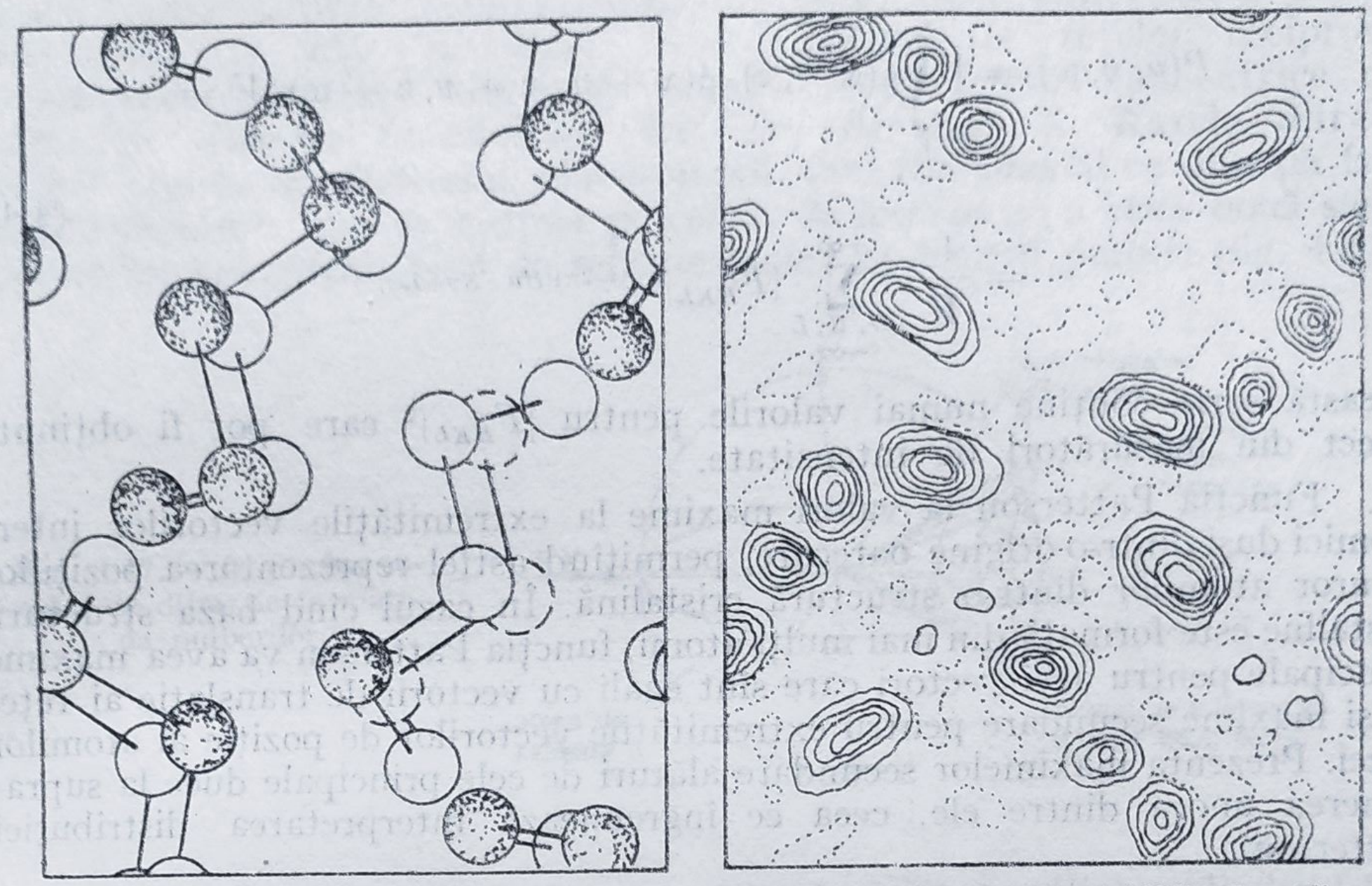


Fig. 4.46 — Structura seleniului α: a — proiecția structurii pe planul (100); b — distribuția corespunzătoare a densității de electroni, proiectată pe planul (100).

buția densității de electroni este reprezentată prin curbe închise, numite contururi; fiecare contur este obținut prin unirea punctelor care au aceeași densitate de electroni. Pozițiile atomilor se găsesc în centrul acestor contururi.

Această metodă dă și posibilitatea precizării naturii chimice a atomului după numărul Z de electroni.

Pentru a calcula valorile funcției $\rho(x, y, z)$ cu ajutorul relațiilor (4.38) sau (4.41) trebuie să cunoaștem valorile unui număr foarte mare de factori de structură. Dacă numărul acestor valori pentru factorii de structură este limitat, maximele funcției $\rho(x, y, z)$ se lărgesc, fără ca poziția lor să se modifice (efectul de capăt al seriei Fourier). Totuși, în determinarea funcției ρ dată de (4.38) sau (4.41) sînt dificultăți deoarece experimental se măsoară intensitatea radiației difractate, adică o mărime proporțională cu $|F_{HKL}|^2$, de unde rezultă $|F_{HKL}|$ nu și faza α_{HKL} sau semnul factorului de structură. Determinarea diferențelor de fază între unda incidentă și undele împrăștiate de diferiți atomi este posibilă numai în cazul împrăștierii anormale a razelor X de către un sort de atomi conținuți în structura cristalină, adică atunci cînd lungimea de undă a radiației incidente este situată în vecinătatea unei muchii de absorbție a acestui element. În acest caz legea lui Friedel nu mai este valabilă și, dacă δ este deplasarea de fază introdusă de împrăștierea anormală, atunci fazele reflexiilor HKL și $\bar{H}\bar{K}\bar{L}$ sînt diferite una de alta și anume

$$\alpha_{HKL} + \delta \quad \text{și} \quad \alpha_{\bar{H}\bar{K}\bar{L}} + \delta = -\alpha_{HKL} + \delta.$$

Ca urmare, în cazul împrăștierii anormale, factorii de structură F'_{HKL} și $F'_{\bar{H}\bar{K}\bar{L}}$ iau valori diferite, astfel că și intensitățile reflexiilor corespunzătoare vor fi diferite.

În afară de seria Fourier, la determinarea pozițiilor atomilor în celula elementară se folosește și seria Patterson

$$P(u, v, w) = V\int_{V} \rho(x, y, z) \cdot \rho(x + u, y + v, z + w)\mathrm{d}V = \tag{4.42}$$

$$= \frac{1}{V} \cdot \sum_{\substack{H, K, L \\ -\infty}}^{+\infty} |F_{HKL}|^2 \, \mathrm{e}^{-2\pi \mathrm{i}(Hu + Kv + Lw)}.$$

Această serie conține numai valorile pentru $|F_{HKL}|^2$ care pot fi obținute direct din măsurători de intensitate.

Funcția Patterson ia valori maxime la extremitățile vectorilor interatomici duși dintr-o origine oarecare, permițînd astfel reprezentarea pozițiilor tuturor atomilor dintr-o structură cristalină. În cazul cînd baza structurii cristaline este formată din mai mulți atomi, funcția Patterson va avea maxime principale pentru acei vectori care sînt egali cu vectorii de translație ai rețelei și maxime secundare pentru extremitățile vectorilor de poziție ai atomilor bazei. Prezența maximelor secundare alături de cele principale duce la suprapunerea unora dintre ele, ceea ce îngreunează interpretarea distribuției Patterson.

Ca măsură a concordanței între modelul propus și structura concretă a cristalului se folosește factorul de abatere sau reziduu, definit astfel

$$R = \frac{\Sigma \, ||F_0| - |F_c||}{\Sigma \, |F_0|}, \tag{4.43}$$

în care F_0 este factorul de structură observat (măsurat), iar F_c este factorul de structură calculat. Dacă modelul este ales corect, R ia valorile $0{,}05 \leqslant R \leqslant 0{,}25$, neconcordanța fiind justificată ca rezultat al erorilor de măsură sau de prelucrare a datelor experimentale. Dacă $R \leqslant 0{,}4$, modelul trebuie perfecționat (modelul este corect în privința distribuției atomilor în celulă, însă unele coordonate au mici abateri față de valorile corecte). Modelul structurii este greșit dacă R ia valori mai mari decît 0,5.

4.1.5. ANALIZA STRUCTURALĂ A POLICRISTALELOR

4.1.5.1. METODE DE ANALIZĂ STRUCTURALĂ CU RAZE X SPECIFICE POLICRISTALELOR

Metodele de difracție specifice policristalelor folosesc radiații X monocromatice și probe policristaline masive sau sub formă de pulberi. Aceste metode sînt cunoscute sub denumirea de metoda pulberilor. Datorită numărului mare de grăunți cristalini și orientării lor întîmplătoare, în proba policristalină vor exista totdeauna suficienți grăunți cu orientările necesare pentru a produce oricare dintre maximele de difracție *HKL* posibile. Aceasta rezultă și din reprezentarea în construcția Ewald a condiției de difracție. Alegînd o origine comună pentru rețelele reciproce asociate tuturor cristalitelor, distribuția spațială izotropă a acestor

cristalite face ca extremităţile vectorilor r^*_{HKL} să fie situate pe o sferă cu centrul în origine şi cu raza egală cu $|\mathbf{r}^*_{HKL}|$. Prin urmare, în spaţiul reciproc, policristalul este reprezentat prin sfere concentrice avînd razele egale cu $|r^*_{HKL}| = 1/d_{HKL}$. Aceste sfere ale reţelei reciproce intersectează suprafaţa sferei de reflexie după cercuri concentrice cu centrul pe direcţia fasciculului incident de raze X. Razele difractate de o familie de plane sînt generatoarele unui con coaxial cu direcţia fasciculului incident, care se sprijină pe cercul de intersecţie a celor două sfere şi are vîrful în centrul sferei de reflexie (adică în centrul probei) (fig. 4.47).

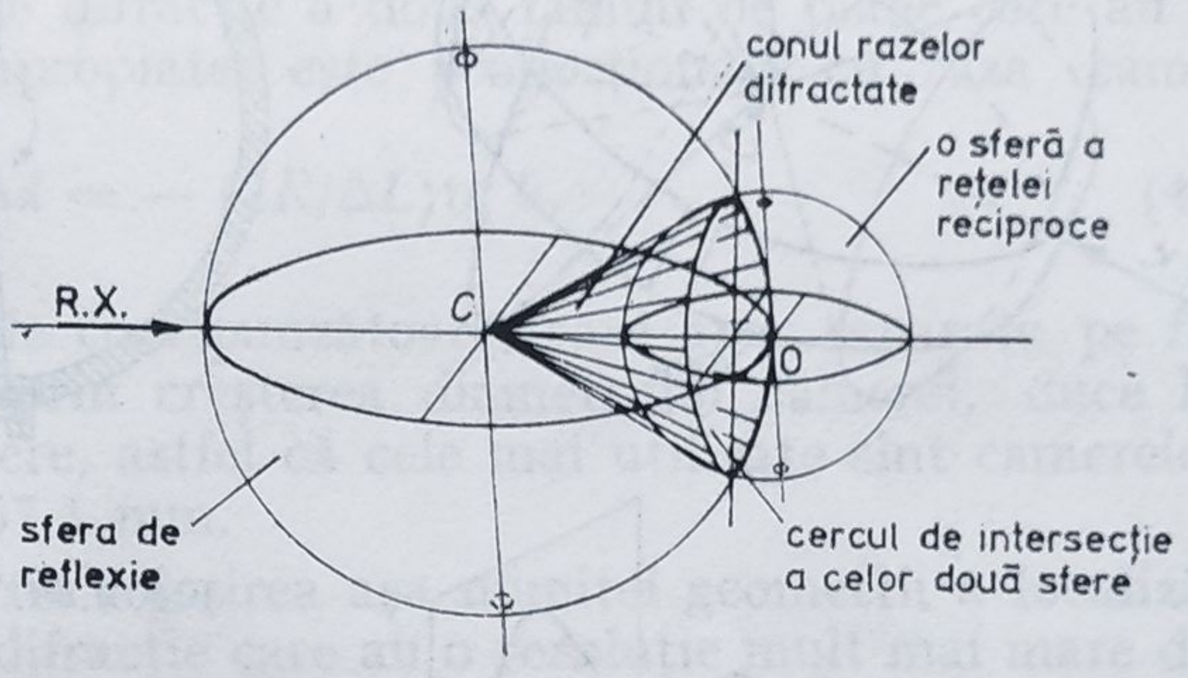


Fig. 4.47. — Obţinerea conului de difracţie în metoda pulberilor.

În cazul înregistrării pe film, imaginea de difracţie specifică policristalelor este formată din linii continue obţinute prin intersecţia conurilor de difracţie cu filmul. În funcţie de poziţia relativă sursă-probă-film, există trei metode principale folosite în analiza structurală a policristalelor:

a) metoda Debye-Scherrer, în care filmul este dispus după un cilindru, proba aflîndu-se pe axa cilindrului;

b) metoda cu focalizare, la care filmul, proba şi sursa de raze X se află toate pe suprafaţa unui cilindru;

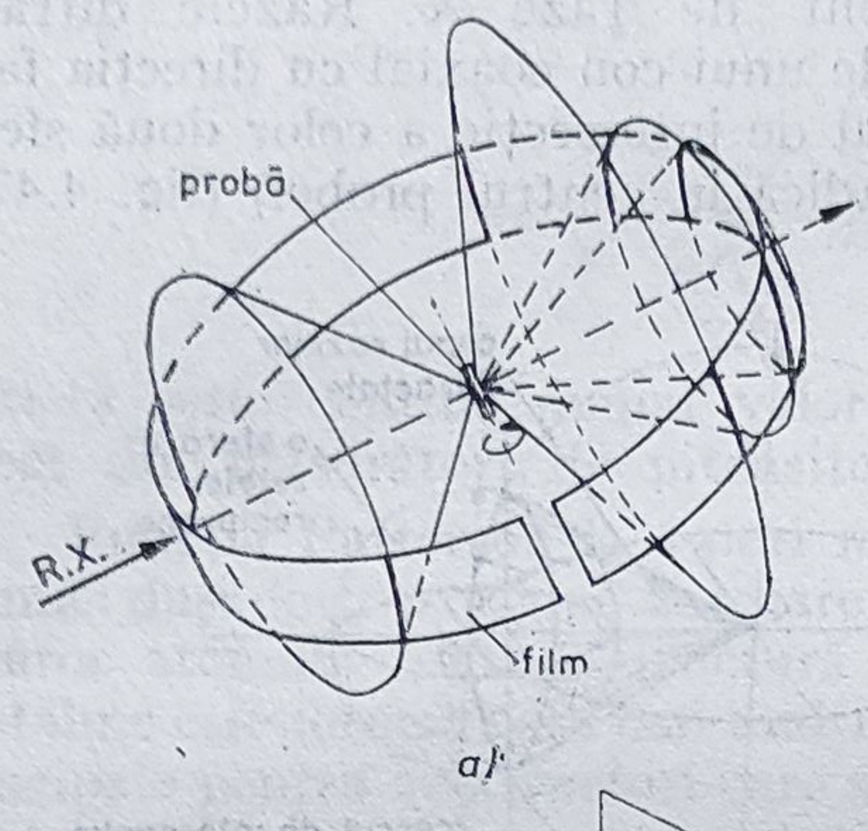
c) metoda cu film plan care foloseşte un film plan aşezat perpendicular pe direcţia fasciculului incident.

În toate aceste metode, razele difractate se află pe suprafeţele unor conuri coaxiale cu direcţia razei incidente, fiecare con provenind din difracţia pe o anumită familie de plane. În metoda Debye-Scherrer şi metodele cu focalizare se foloseşte o bandă îngustă de film şi imaginea de difracţie înregistrată pe acest film este formată din „linii" rezultate prin intersecţia conurilor de raze X difractate cu filmul (fig. 4.48*a*). În metoda cu film plan, întregul con de difracţie intersectează filmul, imaginea de difracţie fiind formată din cercuri concentrice (fig. 4.48 *b*).

a. *Metoda Debye-Scherrer*. Metoda Debye-Scherrer este metoda cea mai utilizată în studiul policristalelor prin difracţia razelor X. Această metodă are următoarele avantaje: (a) necesită o cantitate foarte mică de pulbere (sub 0,1 mg); (b) permite înregistrarea tuturor liniilor de difracţie ale probei; (c) aparatura şi tehnica de lucru sînt foarte simple.

Metoda Debye-Scherrer foloseşte o cameră cilindrică, prevăzută cu un colimator de intrare şi un tub-opritor de ieşire a razelor X (fig. 4.49). Proba, în formă de bastonaş, este aşezată pe axul camerei, iar filmul este fixat pe peretele interior al camerei cilindrice, în una din următoarele trei variante: Straumanis (sau montaj asimetric), Bradley-Jay (sau montaj simetric) şi

van Arkel (fig. 4.50). Montajul simetric Bradley-Jay este cel mai utilizat, deoarece permite determinarea precisă a unghiului de difracție atît pentru liniile la unghiuri θ mici cît și pentru liniile la unghiuri θ mari; montajul asimetric dat de Straumanis este folosit în special la indexare, iar montajul Van Arkel este folosit la determinarea precisă a constantelor de rețea.



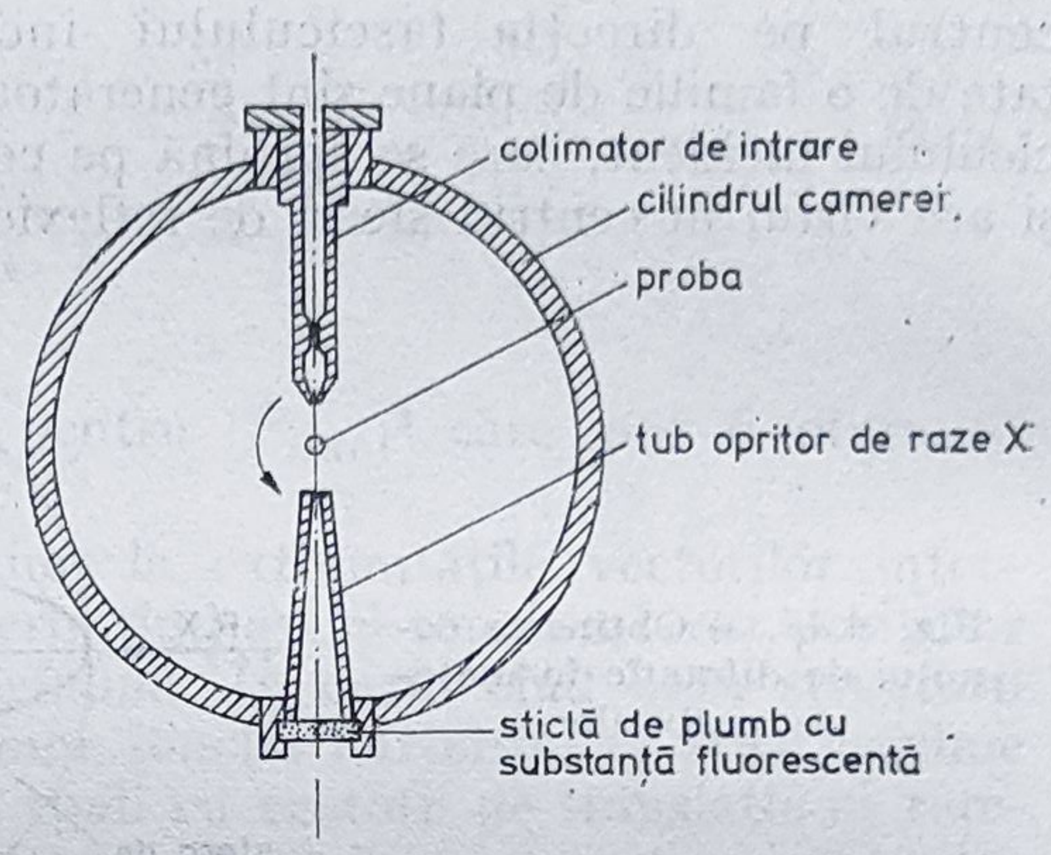


Fig. 4.49. — Secțiune printr-o cameră Debye-Scherrer.

Fig. 4.48. — Formarea imaginii de difracție în metoda Debye-Scherrer (*a*) și în metoda cu film plan (*b*).

←

Din imaginea Debye-Scherrer se determină valorile unghiului θ pentru fiecare linie de difracție care, introduse în relația Bragg (4.19), permit calcularea valorilor corespunzătoare pentru distanțele interplanare d. Dacă $4L_B$ [mm] (respectiv $4L_A$[mm]) este distanța măsurată pe film între două linii simetrice față de orificiul B de ieșire (respectiv, A de intrare) a razelor X din camera de difracție (fig. 4.50), iar R[mm] este raza filmului în cameră, atunci

$$\theta[\text{grade}] = (57{,}3/4R)\cdot 4L_B = \\ = 90° - (57{,}3/4R)\cdot 4L_A. \tag{4.44}$$

În cazul montajelor Bradley-Jay sau van Arkel este necesară determinarea, printr-un procedeu de calibrare, a razei efective a filmului în camera Debye-Scherrer.

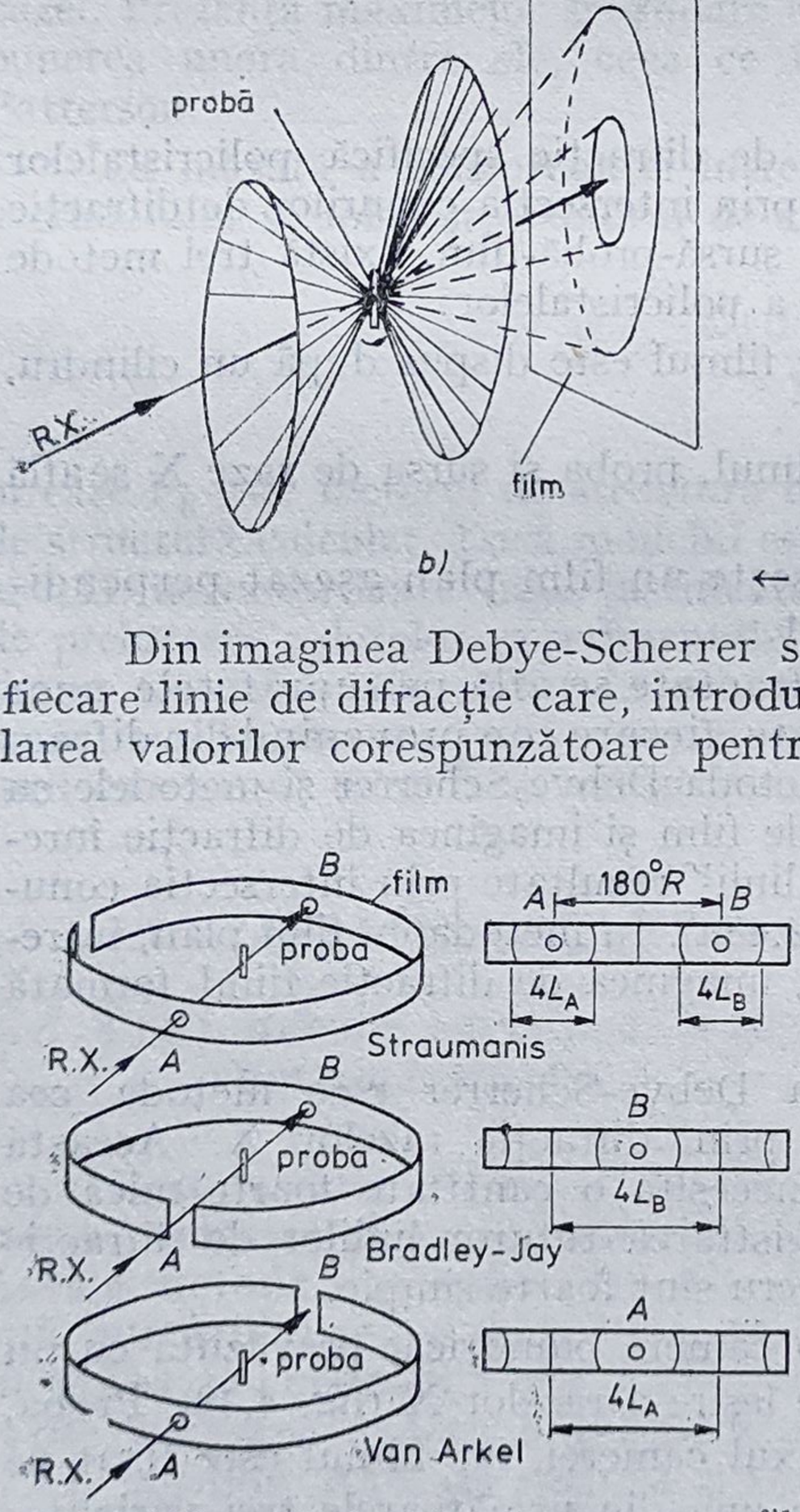


Fig. 4.50. — Variantele de așezarea filmului în camera Debye-Scherrer

Lărgimea Δ a unei linii de difracție depinde de divergența fasciculului incident și de diametrul probei cilindrice, conform relației

$$\Delta = [S + 2r(1 + \cos 2\theta)]/D, \tag{4.45}$$

în care S este lărgimea primei fante a colimatorului de intrare; D — distanța de la această fantă pînă la probă, iar r — raza probei. Pentru liniile de difracție obținute prin reflexia înapoi, pentru care $\cos 2\theta \approx -1$, lărgimea liniei de difracție depinde numai de deschiderea S a fantei de intrare.

Puterea de rezoluție $d/\Delta d$ a unei camere Debye-Scherrer, definită ca posibilitatea de a separa liniile de difracție a două familii de plane care au distanțele interplanare foarte apropiate, este proporțională cu raza camerei

$$d/\Delta d = -(2R/\Delta L)\operatorname{tg}\theta, \tag{4.46}$$

ΔL fiind distanța dintre liniile corespunzătoare, care apar separate pe film. Mărirea puterii de rezoluție prin creșterea diametrului camerei, duce la o creștere a timpului de expunere, astfel că cele mai utilizate sînt camerele cu diametru mic, de exemplu 57,3 mm.

b. *Metoda focalizării*. Prin folosirea așa numitei geometrii a focalizării, au fost construite camere de difracție care au o rezoluție mult mai mare decît a camerelor Debye-Scherrer cu același diametru, fără o creștere a timpului de expunere. Geometria focalizării se bazează pe teorema potrivit căreia o coardă care subîntinde un arc de cerc, este văzută sub același unghi din orice punct al acestui arc de cerc. De exemplu, dacă sursa punctiformă S de raze X monocromatică și proba policristalină dispusă după arcul ABC se află pe un cerc (fig. 4.51*a*), atunci razele difractate de planele (HKL) în punctele A,B sau C vor face același unghi de difracție 2θ și se vor intersecta într-un punct P_{HKL} de pe cerc. Diferitelor familii de plane cristaline din proba studiată le vor corespunde diferite imagini de difracție P_{HKL} obținute prin focalizarea pe cerc a razelor produse de S și difractate de planele cristaline considerate. Un astfel de montaj cere un fascicul incident divergent. Pentru o divergență mai mică de 4° proba curbă poate fi înlocuită cu una plană tangentă cercului în punctul de impact corespunzător axei mediane a fasciculului incident (fig. 4.51*b*).

Pornind de la geometria focalizării, s-au imaginat diferite montaje experimentale, cum sînt: camera Seeman-Bohlin, camera Guinier, difractometrul de focalizare după Brentano.

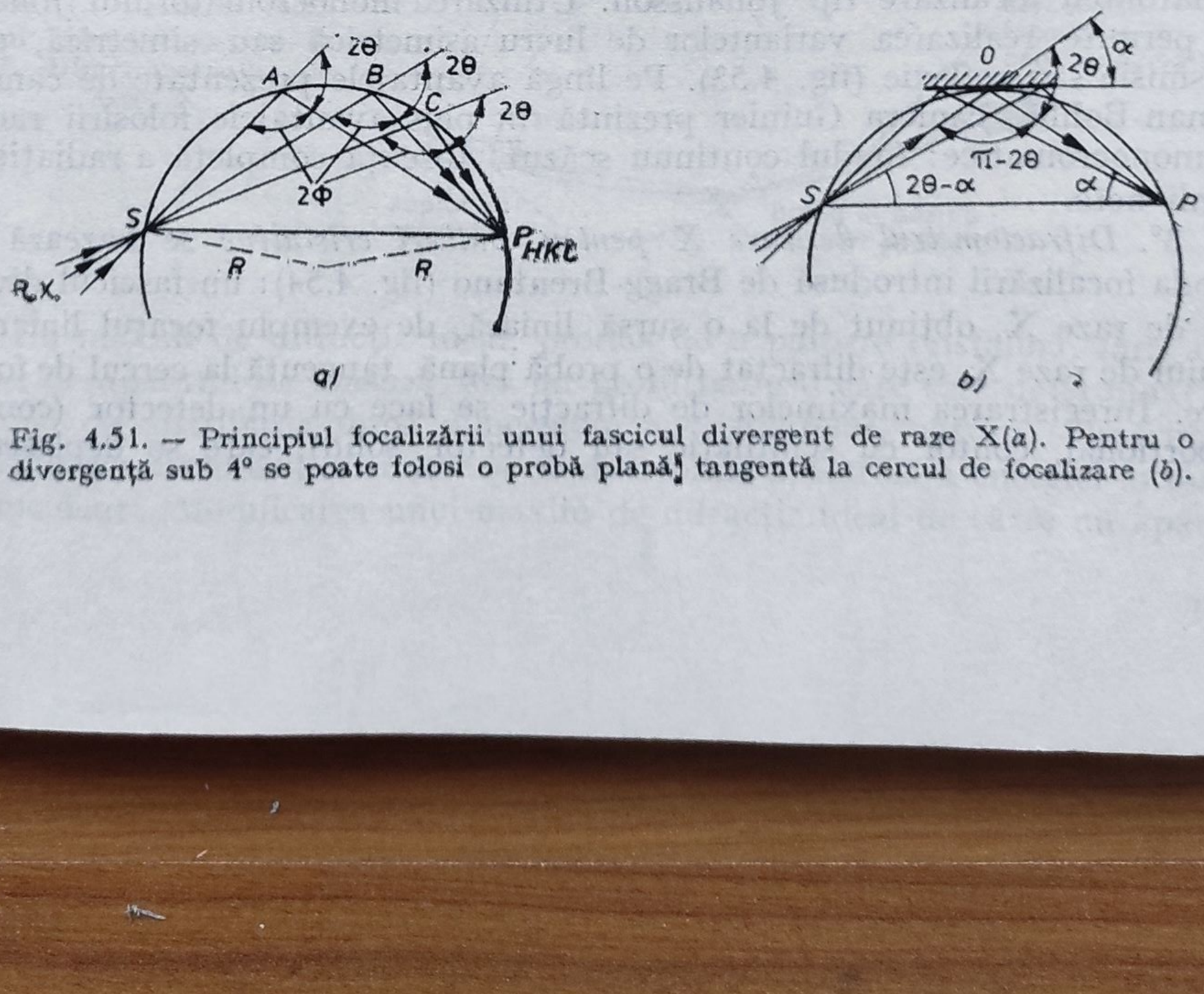


Fig. 4.51. — Principiul focalizării unui fascicul divergent de raze X(*a*). Pentru o divergență sub 4° se poate folosi o probă plană tangentă la cercul de focalizare (*b*).

1°. *Camera Seeman-Bohlin* este un cilindru prevăzut cu o fantă paralelă cu axul cilindrului și care servește drept sursă virtuală de raze X, sursă reală fiind tubul de raze X; pe partea interioară a cilindrului sînt dispuse proba și filmul. Astfel de camere pot fi concepute să lucreze în variantele asimetrică sau simetrică (fig. 4.52). În varianta asimetrică valoarea unghiului θ pentru o linie de difracție poate fi obținută măsurînd pe filmul desfășurat lungimea arcului $\widehat{NF}$ și cunoscînd lungimea arcului de cerc $\widehat{SABN}$ (fig. 4.52*a*)

$$4\theta \cdot R = \widehat{NF} + \widehat{SABN}. \tag{4.47}$$

În varianta simetrică, potrivit figurii 4.52*b*,

$$(4\pi - 8\theta) \cdot R = \widehat{FSF'}. \tag{4.48}$$

În practică, θ se determină prin calibrarea camerei cu o substanță standard, la care se cunoaște parametrul de rețea.

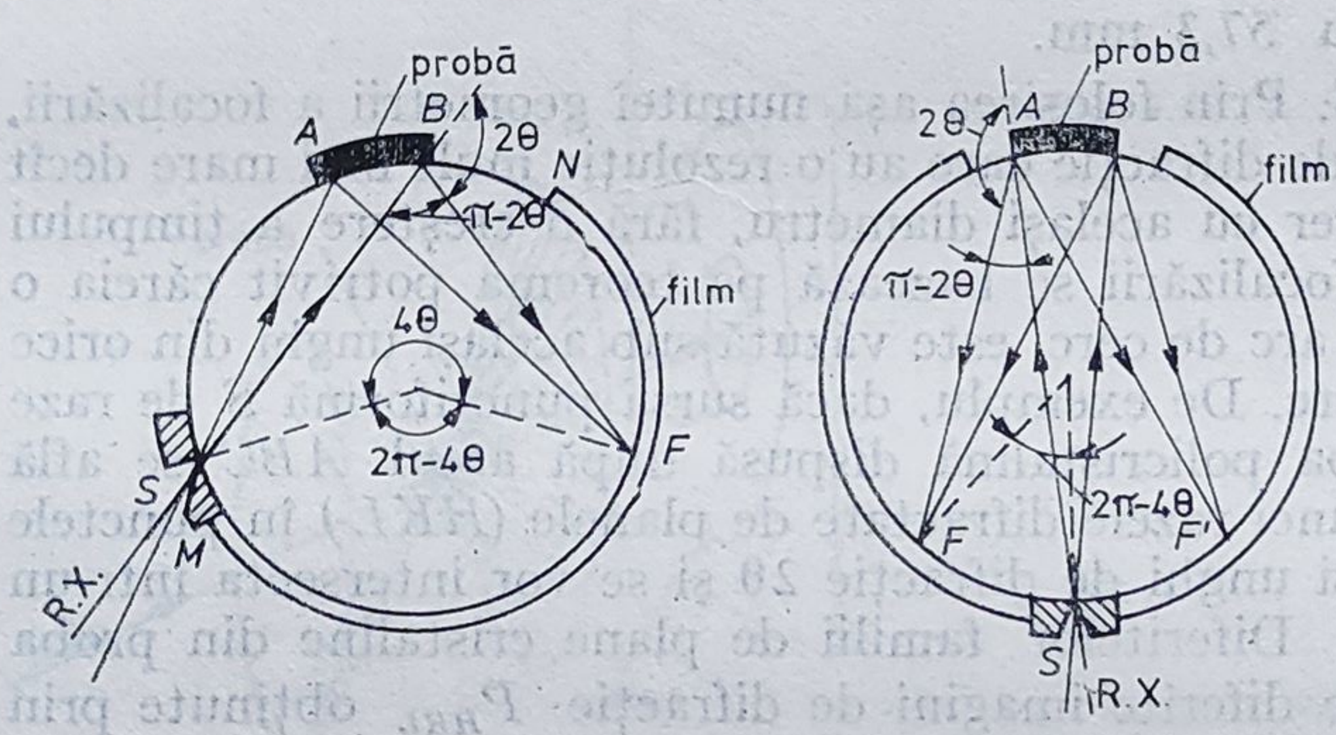


Fig. 4.52. — Secțiune prin camera Seeman-Bohlin în montaj prin reflexie, în variantă asimetrică (*a*) și în varianta simetrică (*b*).

Puterea de rezoluție a camerei Seeman-Bohlin este de două ori mai mare decît a camerei Debye-Scherrer cu aceeași rază. În plus, timpul de expunere este mult mai scurt deoarece proba are o suprafață mult mai mare, iar razele difractate într-o direcție 2θ de un volum considerabil de material converg toate în linia focală corespunzătoare.

2°. *Camera Guinier* este o cameră cilindrică cu focalizare, care folosește ca radiație primară un fascicul monocromatic obținut cu ajutorul unui monocromator cu focalizare tip Johansson. Utilizarea monocromatorului Johansson permite realizarea variantelor de lucru asimetrică sau simetrică, prin transmisie sau reflexie (fig. 4.53). Pe lîngă avantajele prezentate de camera Seeman-Bohlin, camera Guinier prezintă în plus avantajele folosirii radiației monocromatice: fondul continuu scăzut, absența completă a radiației β și linii nete.

3°. *Difractometrul de raze X pentru pulberi cristaline* se bazează pe metoda focalizării introdusă de Bragg-Brentano (fig. 4.54): un fascicul divergent de raze X, obținut de la o sursă liniară, de exemplu focarul liniar al tubului de raze X, este difractat de o probă plană, tangentă la cercul de focalizare. Înregistrarea maximelor de difracție se face cu un detector (contor proporțional, contor cu scintilație sau detector solid), care se deplasează

pe un cerc de măsură ce trece prin sursa de raze X și diafragma detectorului și are centrul în centrul probei. Pentru a menține detectorul pe cercul de măsură (adică pentru a realiza focalizarea diferitelor maxime de difracție pe acest cerc) este necesar ca proba să execute o mișcare de rotație simultan

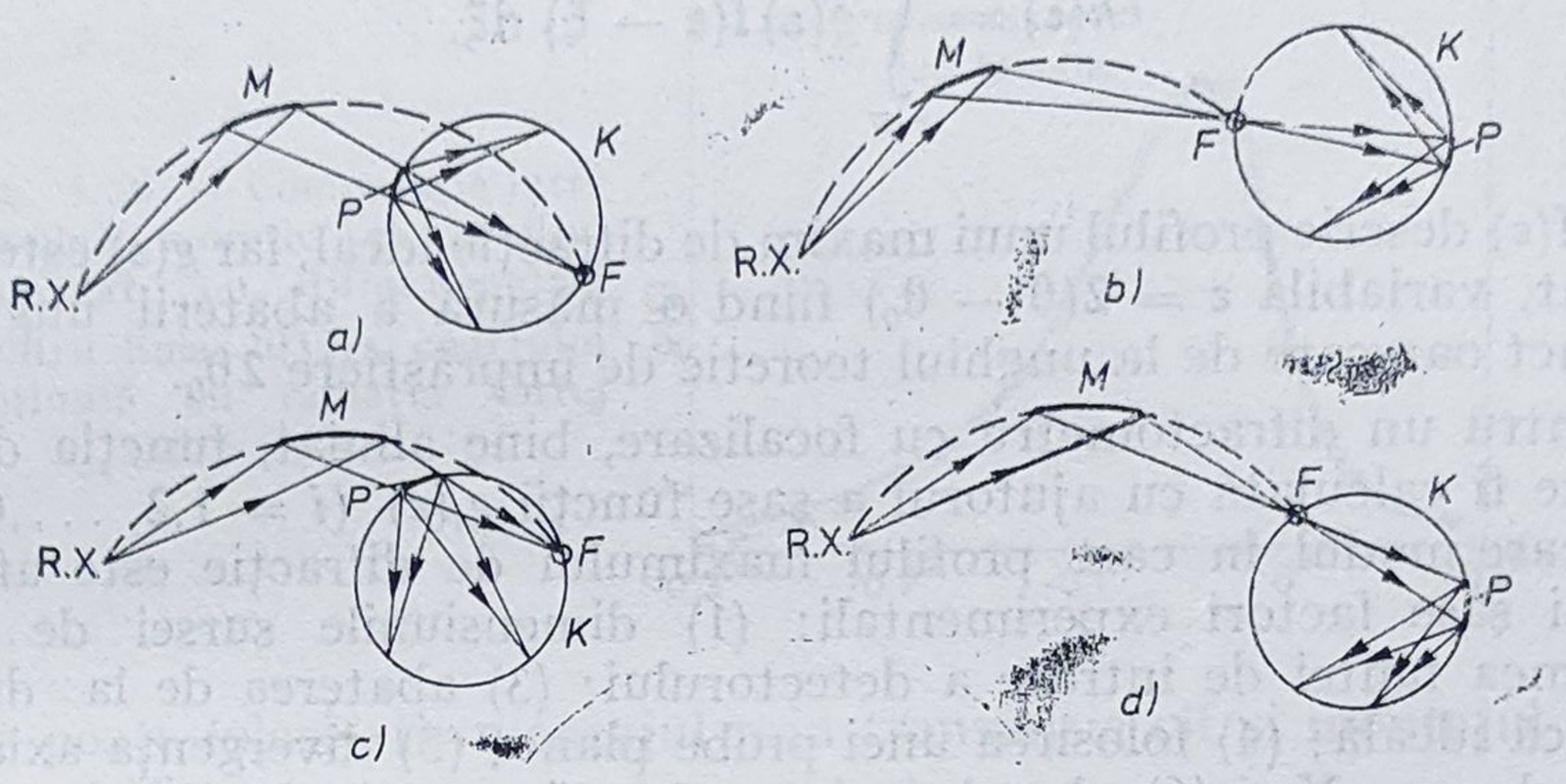


Fig. 4.53. — Schema camerei Guinier în variantele simetrică prin transmisie (*a*), simetrică prin reflexie (*b*), asimetrică prin transmisie (*c*), asimetrică prin reflexie (*d*).

cu detectorul, în jurul unei axe comune care se află în planul probei, viteza de rotație a detectorului fiind de două ori mai mare decît a probei. Sursa de raze X fiind fixă, mișcarea simultană a probei și a detectorului în jurul unei axe comune este echivalentă cu variația razei cercului de focalizare (fig. 4.54). Domeniul unghiular 2θ în care pot fi înregistrate maximele de difracție cu ajutorul difractometrului este de la $0°$ la $\approx 165°$.

Realizarea practică a difractometrului bazat pe focalizarea Bragg-Brentano a arătat că proprietățile geometrice ale acestor difractometre introduc unele abateri în profilul liniilor de difracție, materializate prin asimetria, lărgirea și deplasarea de la unghiul teoretic $2\theta_0$ a liniilor de difracție.

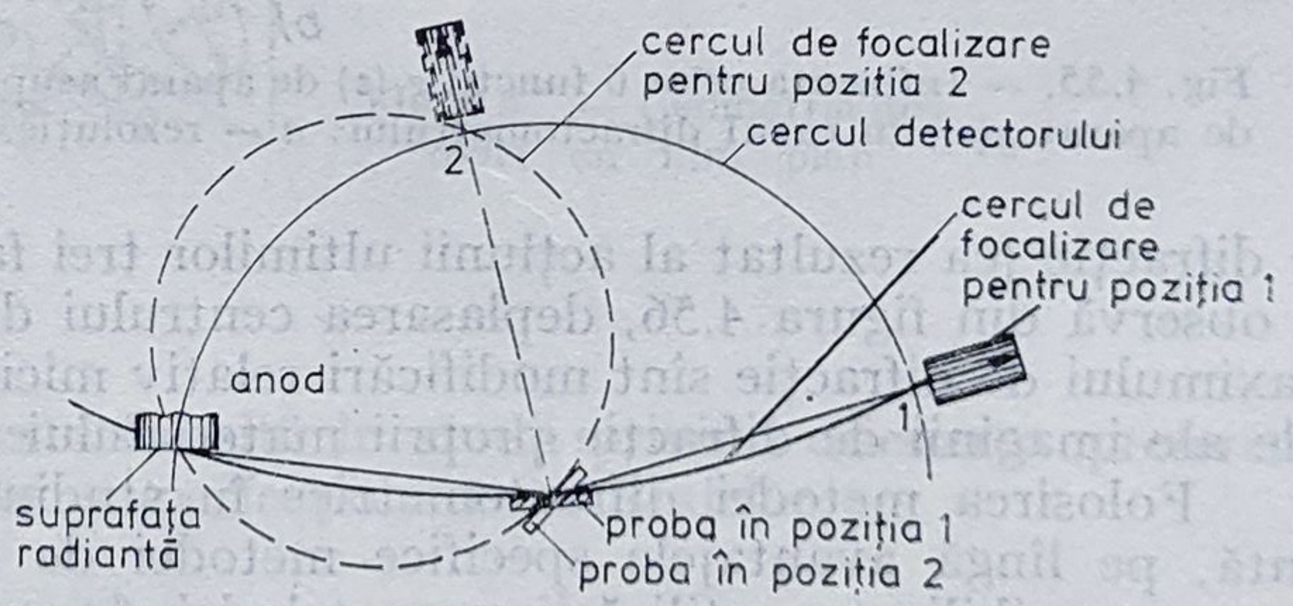


Fig. 4.54. — Schema focalizării Bragg-Brentano în cazul difractometrului de raze X.

Un maxim de difracție ideal, produs de o pulbere cristalină, fără a fi afectat de aparatul de măsură, are un profil natural care este determinat în principal de distribuția după dimensiuni a cristalitelor, natura și mărimea distorsiunilor structurii cristaline și de distribuția spectrală a energiei în radiația incidentă. Modificarea unui maxim de difracție ideal de către un aparat

de difracție a razelor X poate fi analizată cu ajutorul teoremei superpoziției potrivit căreia profilul maximului de difracție determinat experimental este descris de o funcție $h(\varepsilon)$ care reprezintă convoluția funcțiilor $f(\varepsilon)$ și $g(\varepsilon)$

$$h(\varepsilon) = \int_{-\pi}^{+\pi} g(\varepsilon)\, f(\varepsilon - \xi)\, d\xi. \qquad (4.49)$$

Funcția $f(\varepsilon)$ descrie profilul unui maxim de difracție ideal, iar $g(\varepsilon)$ este o funcție de aparat, variabila $\varepsilon = 2(\theta - \theta_0)$ fiind o măsură a abaterii unghiulare a unui punct oarecare de la unghiul teoretic de împrăștiere $2\theta_0$.

Pentru un difractometru cu focalizare, bine aliniat, funcția de aparat $g(\varepsilon)$ poate fi calculată cu ajutorul a șase funcții $g_i(\varepsilon)$ $(i = 1,2, \ldots,6)$ ce descriu fiecare modul în care profilul maximului de difracție este afectat de următorii șase factori experimentali: (1) dimensiunile sursei de raze X; (2) lărgimea fantei de intrare a detectorului; (3) abaterea de la distribuția geometrică ideală; (4) folosirea unei probe plane; (5) divergența axială a fasciculului de raze X și (6) absorbția în probă (fig. 4.55). Acțiunea deformantă rezultantă a tuturor acestor factori fizici, exprimată prin funcția de aparat $g(\varepsilon)$, conduce la o deplasare a centrului de greutate a maximului de difracție (provocată de primii trei factori) și la o asimetrizare a profilului maximului

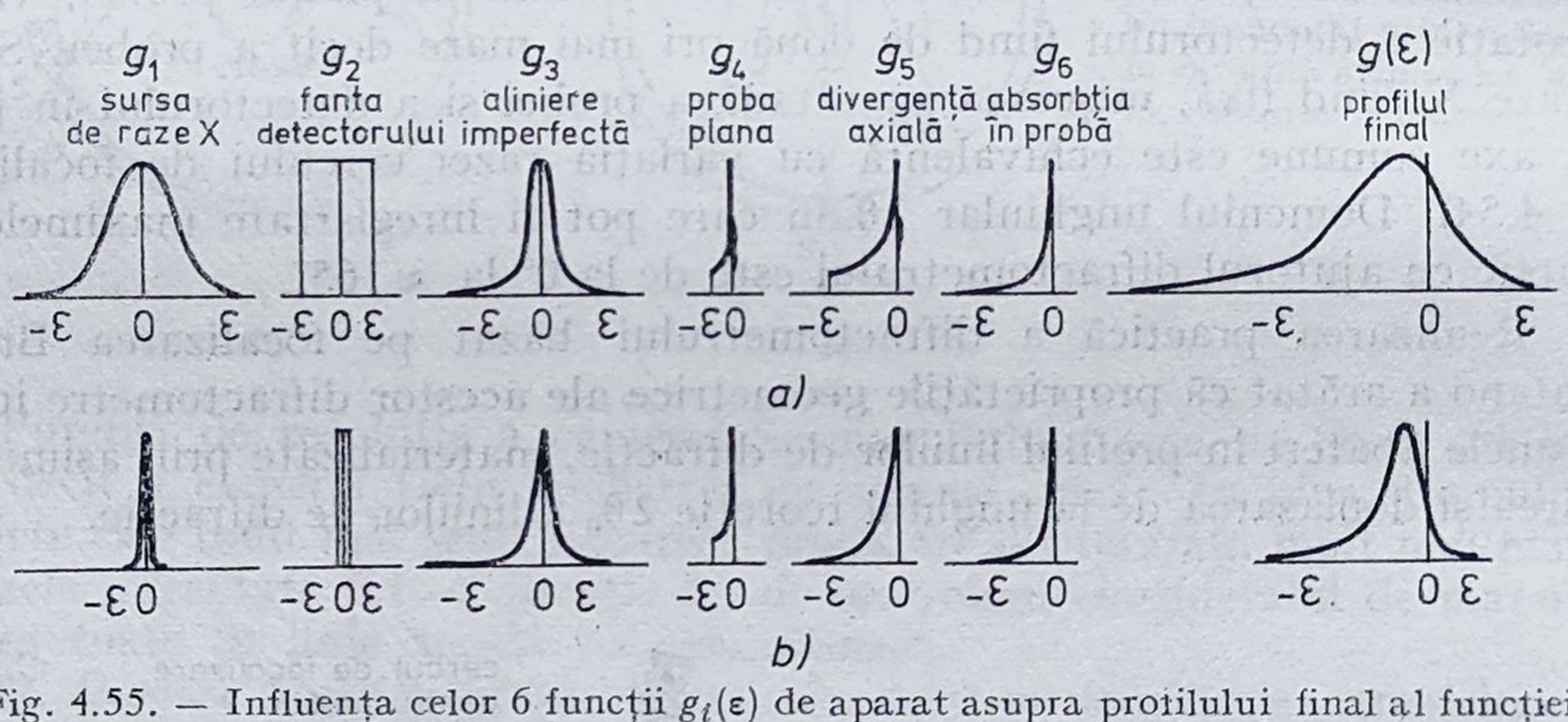


Fig. 4.55. — Influența celor 6 funcții $g_i(\varepsilon)$ de aparat asupra profilului final al funcției de aparat $g(\varepsilon)$, în cazul difractometrului: *a* — rezoluție joasă; *b* — rezoluție înaltă.

de difracție (ca rezultat al acțiunii ultimilor trei factori) (fig. 4.56). Așa cum se observă din figura 4.56, deplasarea centrului de greutate și asimetrizarea maximului de difracție sînt modificări relativ mici și, în general, controlabile ale imaginii de difracție proprii materialului studiat.

Folosirea metodei difractometrice în studiul pulberilor cristaline prezintă, pe lîngă avantajele specifice metodei de focalizare, și următoarele:

— posibilitatea utilizării unor tehnici de monocromatizare a radiației difractate, prin folosirea unui monocromator sau prin analiza și discriminarea pulsurilor după amplitudine;

— măsurarea directă și precisă a intensității liniilor de difracție;

— automatizarea operațiilor de colectare și prelucrare a datelor experimentale, ceea ce duce la reducerea timpului efectiv de lucru necesar pentru o analiză structurală.

c. *Metoda cu film plan.* Metoda cu film plan folosește un fascicul paralel și monocromatic de raze X, incident pe o probă plană, înregistrarea maximelor de difracție făcîndu-se pe un film plan. Această metodă prezintă următoarele particularități:

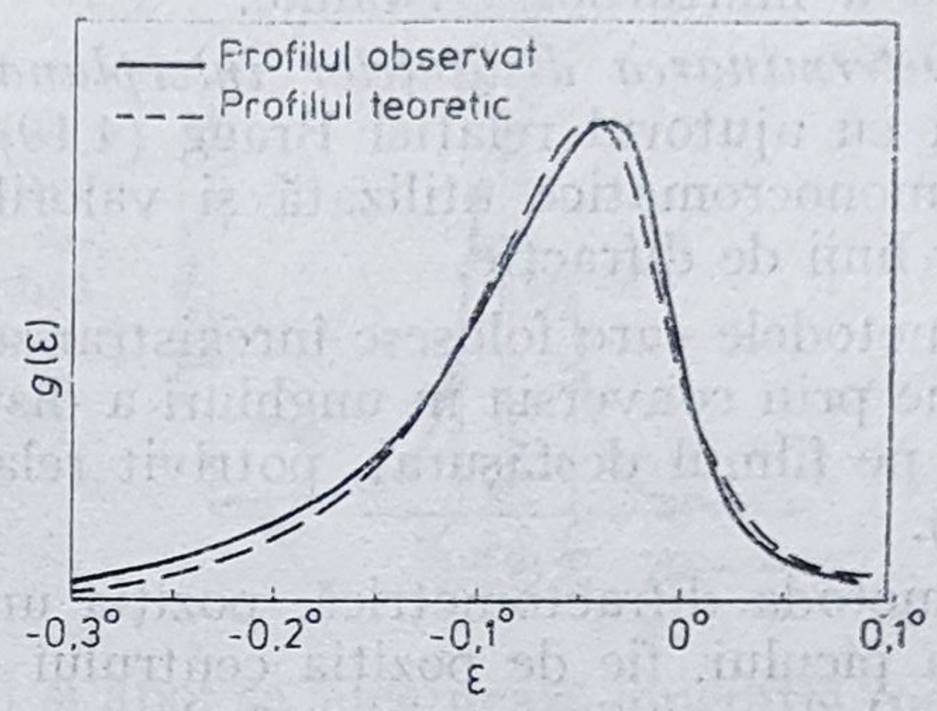


Fig. 4.56. — Comparație între profilul teoretic și profilul observat cu difractometrul pentru linia $10\bar{1}1$ a cuarțului obținută cu radiația CuK_β ($2\theta = 24°$).

— se poate folosi atît montajul prin transmisie cît și montajul reflexiei înapoi (fig. 4.57);

— imaginea de difracție este formată din inele concentrice;

— se pot înregistra maximele de difracție numai pentru unghiuri mici (în montajul prin transmisie) sau numai pentru unghiuri mari (în montajul reflexiei înapoi).

În metoda transmisiei, valoarea lui θ pentru un inel de difracție se obține din

$$\mathrm{tg}2\theta = U/2D, \tag{4.50}$$

în care U este diametrul inelului de difracție, iar D-distanța de la probă la film. În metoda reflexiei înapoi

$$\mathrm{tg}(\pi - 2\theta) = V/2D, \tag{4.51}$$

cu V-diametrul inelului de difracție.

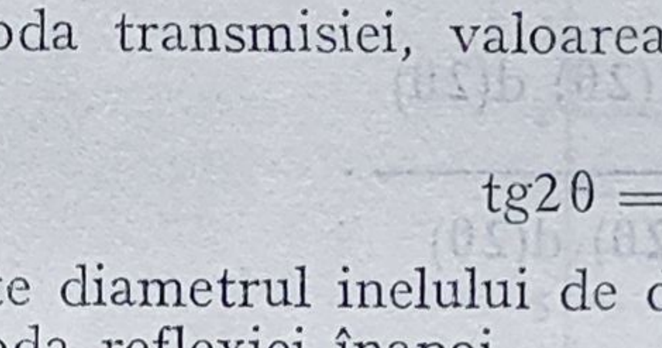


Fig. 4.57. — Geometria metodei cu film plan.

Metoda cu film plan este folosită în studii privind orienarea preferențială, dimensiunea grăunților și perfecționarea cristalelor.

4.1.5.2. INTERPRETAREA IMAGINILOR DE DIFRACȚIE OBȚINUTE PRIN METODA PULBERILOR CRISTALINE

Imaginea de difracție a unui policristal, obținută prin metoda pulberilor, este formată dintr-un ansamblu de „linii" ale căror poziții și intensități sînt determinate de constituția fazică și structura cristalină a probei. Dintr-o

astfel de imagine de difracție pot fi obținute următoarele informații: distanțele interplanare, d; indicii liniilor de difracție; dimensiunile celulei unitate și tipul rețelei; intensitățile liniilor de difracție; dimensiunea cristalitelor și defectele de structură; orientarea preferențială a cristalitelor și textura; identificarea calitativă a fazelor din care este constituită proba; analiza cantitativă a mixturilor cristaline.

a. *Determinarea distanțelor interplanare.* Distanțele interplanare d se determină cu ajutorul relației Bragg (4.19), cunoscînd lungimea de undă a radiației monocromatice utilizată și valorile unghiurilor θ corespunzătoare diferitelor linii de difracție.

În metodele care folosesc înregistrarea pe film a maximelor de difracție, θ se obține prin conversia în unghiuri a distanțelor dintre liniile de difracție, măsurate pe filmul desfășurat, potrivit relațiilor (4.44), (4.47), (4.48), (4.50) sau (4.51).

În metoda difractometrică, poziția unei linii de difracție este dată fie de poziția picului, fie de poziția centrului de greutate. Potrivit figurii 4.58, poziția picului poate fi aproximată prin: punctul P_0 care este maximul aparent al profilului liniei, punctul P_x de intersecție al prelungirilor porțiunilor liniare ale celor două ramuri ale profilului liniei, sau prin punctele $P_{1/2}$, $P_{2/3}$, care reprezintă mijloacele segmentelor paralele cu fondul și localizate la $I/2$, $2I/3$, ..., cu I intensitatea maximă a picului. Poziția centrului de greutate (sau centroid) al unei linii de difracție este determinată de

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta)\ \mathrm{d}(2\theta)}{\int I(2\theta)\ \mathrm{d}(2\theta)}. \tag{4.52}$$

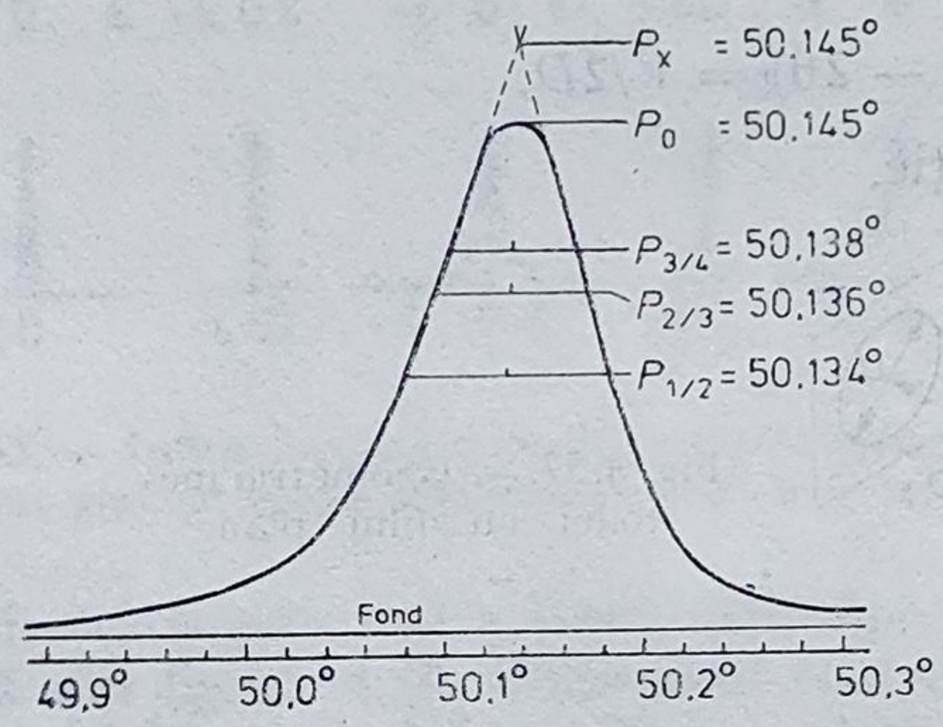


Fig. 4.58. — Diferite metode de localizare a poziției picului unei linii de difracție.

În figura 4.59 se arată poziția picului și a centrului de greutate pentru profilul parțial rezolvat al liniei 111 a aluminiului obținută cu radiația $CuK_{\alpha_1\alpha_2}$.

b. *Indexarea imaginilor de difracție.* Ansamblul „liniilor" unei imagini de difracție obținută prin metoda pulberilor este rezultatul difracției razelor X pe diferite familii de plane (hkl). Fidecare „linie" observată experimental este un maxim de un anumit ordin n, obținut ca rezultat al difracției pe o anumită familie de plane (hkl). Stabilirea indicilor HKL (cu $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$) pentru fiecare linie de difracție, este scopul indexării imagini-

lor de difracție. Pentru efectuarea indexării unei imagini de difracție, obținută cu o radiație monocromatică, mai întîi se numerotează liniile de difracție începînd de la unghiuri de difracție 2θ mici, se determină unghiurile θ_i

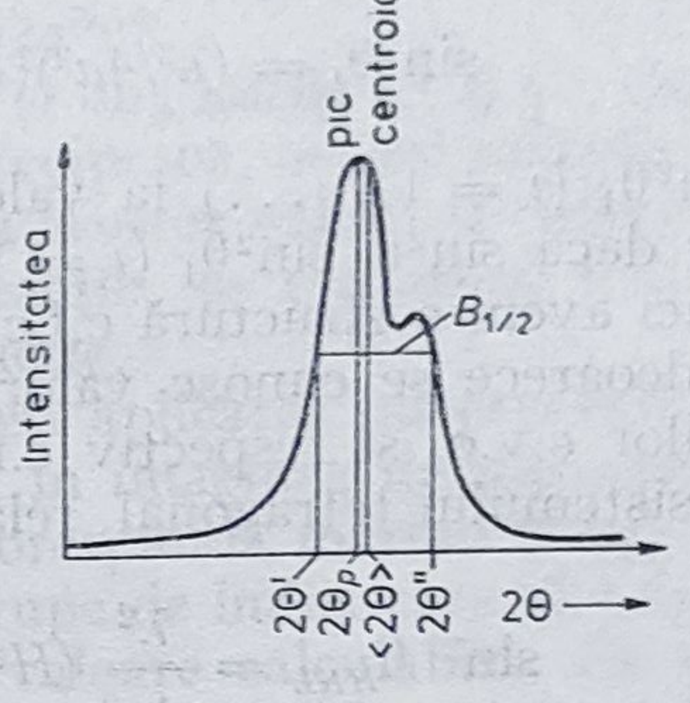


Fig. 4.59. — Profilul observat al liniei 111 pentru aluminiu, obținută cu radiația CuKα. (Se indică poziția picului, a centroidului și semilărgimea $B_{1/2}$).

corespunzătoare (i-numărul liniei) și apoi se efectuează operația propriu-zisă de indexare. La efectuarea operației de indexare se ține seama de valorile permise pentru indicii HKL, corespunzătoare diferitelor sisteme cristaline.

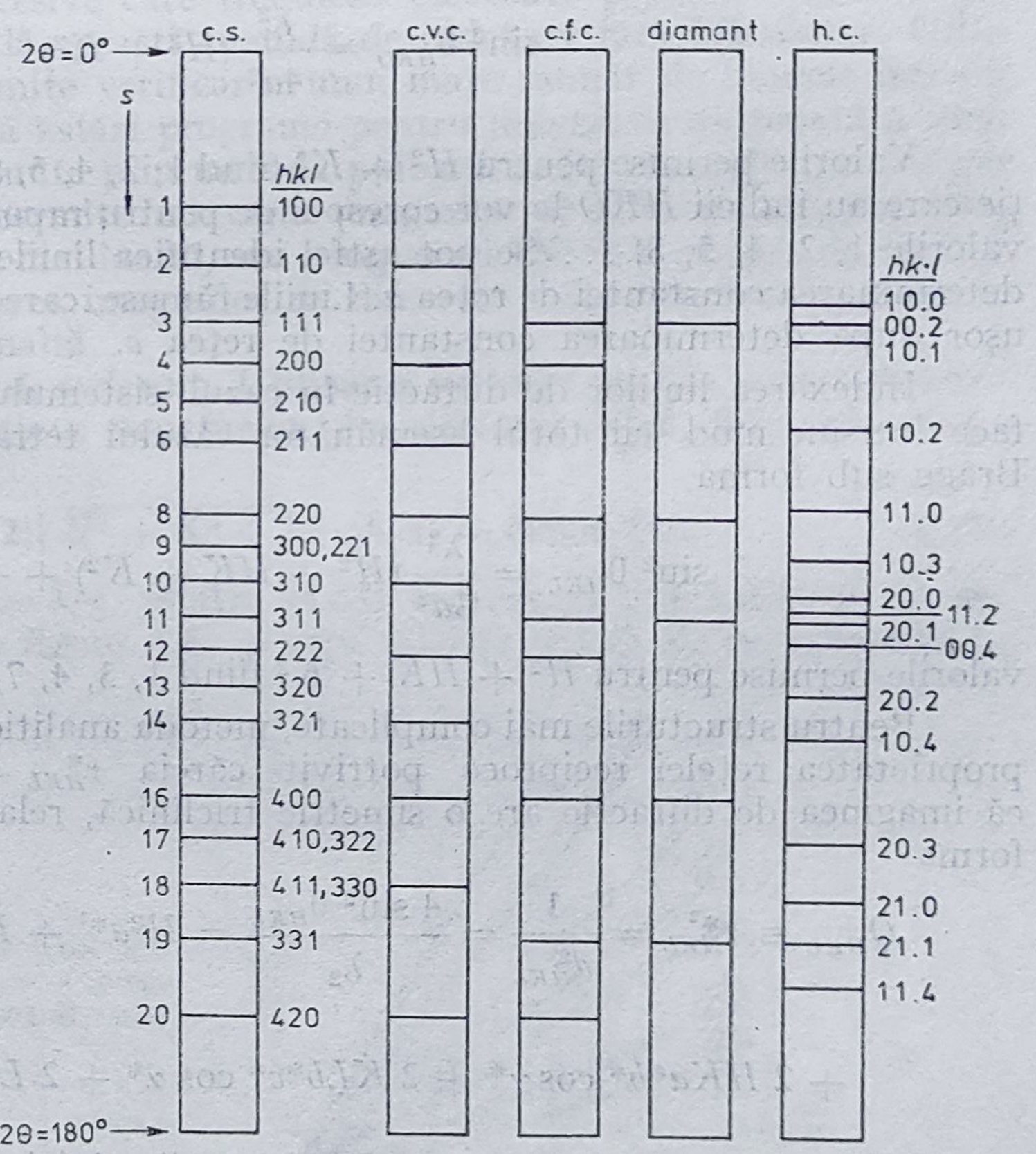


Fig. 4.60. — Imaginile de difracție calculate pentru diferite structuri ($s = h^2 + k^2 + l^2$).

În figura 4.60 sînt reprezentate pozițiile liniilor de difracție în metoda pulberilor, calculate pentru sistemele cubic și hexagonal.

Indexarea imaginilor de difracție ale pulberilor cristaline se poate face prin metode analitice sau prin metode grafice.

1°. *Metode analitice de indexare.* În cazul cînd se cunoaște sistemul cristalin la care aparține proba studiată, indexarea imaginii de difracție se bazează pe relația Bragg (4.19), în care distanțele interplanare d_{hkl} se înlocuiesc prin expresiile corespunzătoare din tabelul 4.2. De exemplu, în cazul sistemului cubic, relația Bragg se scrie sub forma

$$\sin^2\theta_i = (\lambda^2/4a^2)(H^2 + K^2 + L^2). \tag{4.53}$$

Dacă $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$ ($i = 1,2, \ldots$) ia valorile 1,2,3, ..., atunci avem o structură c.v.c., iar dacă $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$ ($i = 1,2, \ldots$) ia valorile 1, 4/3, 8/3, 11/3, 12/3, ..., atunci avem o structură c.f.c. În acest caz, operația de indexare este ușurată, deoarece se cunosc valorile posibile pentru HKL corespunzătoare structurilor c.v.c. și respectiv c.f.c.

În cazul sistemului tetragonal, relația Bragg se scrie sub forma

$$\sin^2\theta_{HKL} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2 + K^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}L^2. \tag{4.54}$$

Pentru $L = 0$, relația Bragg (4.54) devine

$$\sin^2\theta_{HKO} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2 + K^2).$$

Valorile permise pentru $H^2 + K^2$ fiind 1, 2, 4, 5, 8, ..., liniilor de difracție care au indicii HKO le vor corespunde pentru rapoartele $\sin^2\theta_{HKO}/\sin^2\theta_{100}$ valorile 1, 2, 4, 5, 8, ... Se pot astfel identifica liniile HKO, ceea ce permite determinarea constantei de rețea a. Liniile rămase, care au $L \neq 0$, se indexează ușor după determinarea constantei de rețea c.

Indexarea liniilor de difracție în cazul sistemului hexagonal se poate face într-un mod cu totul asemănător cazului tetragonal, scriind relația Bragg sub forma

$$\sin^2\theta_{HKL} = \frac{\lambda^2}{3a^2}(H^2 + HK + K^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}L^2, \tag{4.55}$$

valorile permise pentru $H^2 + HK + K^2$ fiind 1, 3, 4, 7, 9, ...

Pentru structurile mai complicate, metoda analitică de indexare folosește proprietatea rețelei reciproce potrivit căreia $r^*_{HKL} = 1/d_{HKL}$. Considerînd că imaginea de difracție are o simetrie triclinică, relația Bragg se scrie sub forma

$$Q_{HKL} \equiv r^{*2}_{HKL} = \frac{1}{d^2_{HKL}} = \frac{4\sin^2\theta_{HKL}}{\lambda_2} = H^2a^{*2} + K^2b^{*2} + L^2c^{*2} + \tag{4.56}$$

$$+ 2HKa^*b^*\cos\gamma^* + 2KLb^*c^*\cos\alpha^* + 2LHc^*a^*\cos\beta^*,$$

cu a^*, b^*, c^*, α^*, β^*, γ^* s-au notat parametrii celulei elementare din rețeaua reciprocă. Pentru determinarea acestor parametri se admite că primelor trei linii ale imaginii de difracție, corespunzînd celor mai mici valori ale unghiului Bragg, le pot fi asociați indicii 001, 010 și 100. Din relația (4.56) rezultă

$$Q_{100} = a^{*2}, \quad Q_{010} = b^{*2}, \; Q_{001} = c^{*2}.$$

Dacă în imaginea de difracție se găsește o pereche de linii cărora le corespund mărimii Q egal depărtate de valoarea cunoscută $Q_{100} + Q_{001} = a^{*2} + c^{*2}$, atunci acestor linii li se asociază indicii 101 și $10\bar{1}$ deoarece

$$Q_{101} = a^{*2} + c^{*2} + 2a^*c^* \cos\beta^*, Q_{10\bar{1}} = a^{*2} + c^{*2} - 2a^*c^* \cos\beta^*,$$

de unde rezultă $\cos\beta^* = (Q_{101} - Q_{10\bar{1}})/2a^*c^*$.

În mod asemănător se determină și unghiurile α^* și γ^*. Cunoscînd parametrii celulei elementare din rețeaua reciprocă, se pot calcula toate valorile posibile pentru Q_{HKL} și prin compararea acestor valori cu valorile interplanare $1/d^2_{HKL}$ obținute din imaginea de difracție, se realizează indexarea tuturor liniilor conținute în imaginea de difracție.

Procedeul descris pare simplu, însă aplicarea lui practică ridică numeroase probleme. Astfel, este posibil ca în imaginea de difracție să nu poată fi identificate două linii cărora să le corespundă mărimi Q egal depărtate de $Q_{100} + Q_{001}$. În acest caz se aleg alte grupe de indici care să conducă la valori Q simetric distribuite față de o altă valoare calculabilă. De exemplu, Q_{201} și $Q_{20\bar{1}}$ sînt distribuiți simetric față de valoarea $4Q_{100} + Q_{001}$. Dacă se dovedește că indexarea primelor trei linii de difracție nu a fost corectă, atunci procedeul descris se reia printr-o nouă alegere a indicilor. În felul acesta, numărul operațiilor succesive care trebuiesc efectuate poate fi foarte mare, făcînd practic inaplicabilă această metodă de indexare fără calculator. Utilizarea calculatorului permite verificarea unui mare număr de modele într-un timp foarte scurt. Există astăzi programe pentru indexarea automată a imaginilor de difracție obținute prin metoda pulberilor. De exemplu, programul INDX propus de Roof, permite indexarea imaginilor de difracție a structurilor cu simetrie triclinică sau mai înaltă, sau programul INDEX propus de Goebel și Wilson pentru indexarea imaginilor de difracție a structurilor cu simetrie ortorombică sau mai înaltă.

2°. *Metoda grafică de indexare.* Utilizarea metodei grafice pentru indexarea imaginilor de difracție a structurilor din sistemul cubic, folosește relația Bragg scrisă sub forma

$$\sin\theta = (1/2)\sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \cdot (\lambda/a) = \text{const} \cdot (\lambda/a). \qquad (4.57)$$

Notînd $y = \sin\theta$ și $x = \lambda/a$, relația (4.57) reprezintă o familie de drepte $y = \text{const.}\ x$, trasate în figura 4.61 pentru diferite valori ale indicilor HKL.

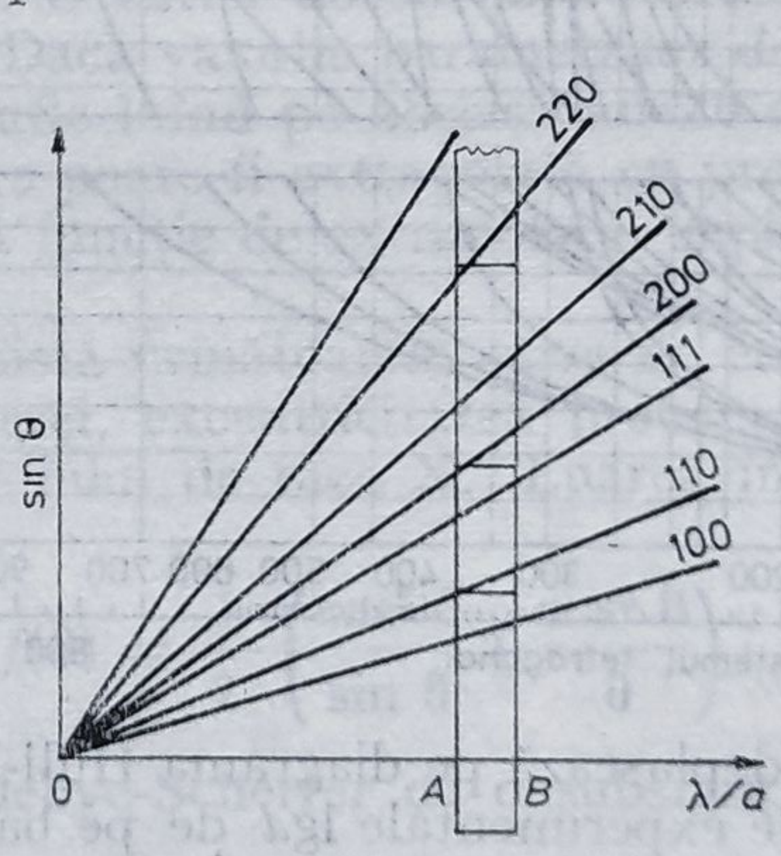


Fig. 4.61. — Metoda grafică de indexare a structurilor din sistemul cubic.

Valorile pentru $\sin\theta$ găsite experimental, se reprezintă la aceeași scară cu graficul $y = \text{const.}\ x$ pe o bandă de hîrtie, pornind de la o origine AB. Se așează această bandă peste familia de drepte, paralel la axa Oy și astfel

încît originea AB să coincidă cu axa Ox și apoi se deplasează menținînd originea AB pe Ox pînă cînd toate diviziunile trasate pe banda de hîrtie se află pe cîte o dreaptă a familiei; se obțin astfel indicii HKL și valoarea $x = \lambda/a$.

Indexarea grafică a imaginilor de difracție pentru structurile aparținînd sistemelor tetragonal sau hexagonal folosește unele diagrame cum sînt, de exemplu, diagramele Hull-Davey. Aceste diagrame Hull-Davey reprezintă familiile de curbe $c/a = f(\lg d_{HKL})$ cu

$$\lg d_{HKL} = \lg a - \frac{1}{2} \lg \left[H^2 + K^2 + \frac{L^2 a^2}{c^2} \right] \tag{4.58}$$

pentru sistemul tetragonal și

$$\lg d_{HKL} = \lg a - \frac{1}{2} \lg \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2 a^2}{c^2} \right] \tag{4.59}$$

pentru sistemul hexagonal.

În aceste diagrame, termenul $\lg a$ este constant pentru o substanță dată și se ia egal cu zero, deoarece el produce numai o translație a întregului ansamblu de curbe $c/a = f(\lg d_{HKL})$ de-a lungul axei $\lg d_{HKL}$. Un exemplu de diagramă Hull-Davey pentru sistemul tetragonal este redat în figura 4.62. Pentru indexarea imaginii de difracție a unei substanțe cu structură tetragonală, se reprezintă mai întîi pe o bandă de hîrtie, la aceeași scară logaritmică ca și cea a diagramei, valorile experimentale pentru $\lg d$. Această bandă

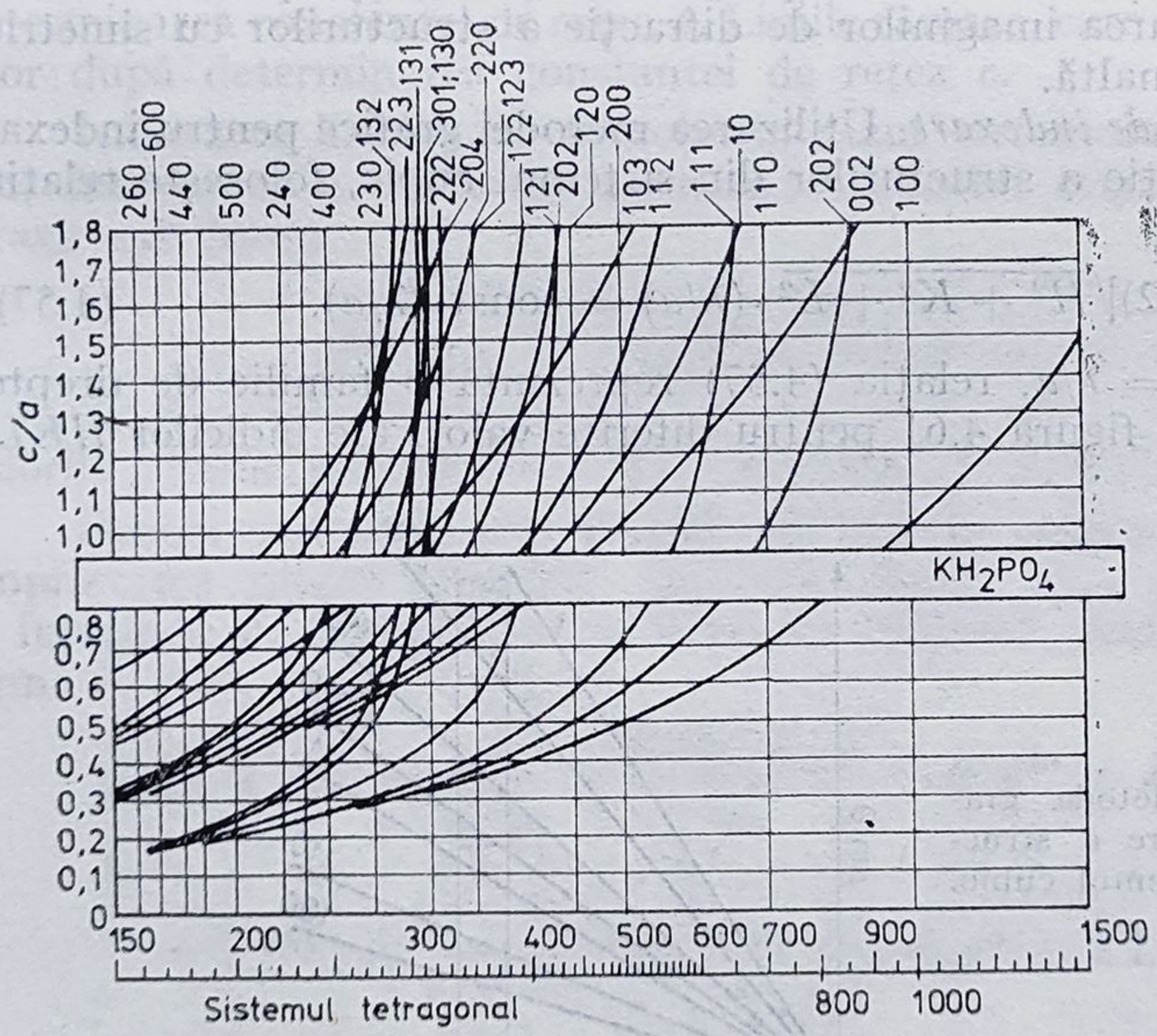


Fig. 4.62. — Exemplu de indexare cu ajutorul diagramei Hull-Davey a imaginii de difracție pentru KH_2PO_4 (sistemul tetragonal).

de hîrtie se deplasează pe diagrama Hull-Davey paralel cu axa $\lg d$ pînă cînd toate valorile experimentale $\lg d$ de pe bandă se găsesc pe cîte o curbă a diagramei. (Aceasta este echivalent cu modificarea parametrilor a și c/a pînă cînd datele experimentale concordă cu cele teoretice.) Coincidența valorilor experimentale $\lg d$ cu cele din diagramă fiind realizată, indicii liniilor și valoarea aproximativă a raportului c/a pot fi citiți direct de pe diagramă.

Aceste rezultate nu trebuie considerate ca fiind finale, ci este necesară confirmarea lor prin calcule.

În cazul cristalelor ortorombice, existența a trei parametri variabili în expresia

$$\lg d_{HKL} = \lg b - \frac{1}{2}\lg\left[\frac{H^2b^2}{a^2} + K^2 + \frac{L^2b^2}{c^2}\right] \tag{4.60}$$

și anume b, a/b și c/b, impune construirea unei serii de diagrame, fiecare diagramă reprezentînd familiile de curbe $a/b = f(\lg d_{HKL})$ corespunzătoare unei anumite valori a raportului c/b. Procedeul de lucru în acest caz constă în confruntarea datelor experimentale cu ansamblul de diagrame Hull-Davey, de fiecare dată modul de lucru fiind cel deja prezentat pentru indexarea imaginilor de difracție ale cristalelor tetragonale.

Utilizarea metodelor grafice la indexarea imaginilor de difracție a structurilor necubice necesită un consum mare de timp și pot duce la soluții eronate, mai ales cînd un mare număr de reflexii suferă extincții.

4.1.5.3. DETERMINAREA PARAMETRILOR CELULEI ELEMENTARE

Imaginea de difracție a unui policristal poate fi utilizată la determinarea parametrilor celulei elementare caracteristice structurii studiate. O primă evaluare a acestor parametri se obține prin operația de indexare însă precizia lor fiind insuficientă, se impune o reanalizare a posibilităților de extragere din datele experimentale a valorilor parametrilor celulei elementare.

a. *Metoda extrapolării*. Determinarea cu precizie a parametrilor celulei elementare depinde de precizia cu care se obțin valorile distanței interplanare d_{HKL} (vezi tabelul 4.3). Diferențiind relația Bragg obținem:

$$\Delta d/d = -\operatorname{ctg}\theta\cdot\Delta\theta, \tag{4.61}$$

care arată că eroarea relativă asupra determinării lui d, cauzată de o anumită eroare $\Delta\theta$, tinde la zero cînd $\theta \to \pi/2$. Prin urmare la determinarea cu precizie a parametrilor de rețea se folosesc liniile care au unghiul de difracție 2θ cît mai apropiat de π. O metodă ar fi calculul constantelor de rețea din diferite linii ale imaginii de difracție, reprezentarea grafică în funcție de 2θ a valorilor obținute și extrapolarea la $2\theta = \pi$. O astfel de curbă nu este însă liniară și extrapolarea nu poate fi precisă. Dacă valorile parametrilor de rețea, obținute experimental, se reprezintă grafic luînd pe abscisă nu 2θ ci o anumită funcție $f(\theta)$, se obține o dreaptă care poate fi extrapolată cu precizie. Forma exactă a acestei funcții $f(\theta)$, numită funcție de extrapolare, depinde de montajul experimental utilizat.

În metoda Debye-Scherrer există următoarele surse de erori: contracția filmului, raza incorectă a camerei, excentricitatea probei, absorbția în probă și divergența axială a fasciculului de raze X. Luarea în considerare a acestor surse de erori conduce la

$$\frac{\Delta d}{d} = \text{const}\cdot f(\theta) \text{ cu } f(\theta) = \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right). \tag{4.62}$$

Dacă se calibrează camera Debye-Scherrer cu o substanță cunoscută, atunci

$$\frac{\Delta d}{d} = \text{const}\cdot f(\theta) \text{ cu } f(\theta) = \cos^2\theta. \tag{4.63}$$

Pentru sistemul cubic, $\Delta d/d = \Delta a/a$, astfel că determinarea cu precizie a constantei de rețea se obține prin extrapolare $\theta \to \pi/2$ a reprezentării grafice a valorilor experimentale obținute pentru a, în funcție de $f(\theta)$ (fig. 4.63).

În cazul sistemului tetragonal sau hexagonal se separă liniile cu indici HKO de liniile cu indici OOL și se determină separat constantele a și c prin metoda extrapolării.

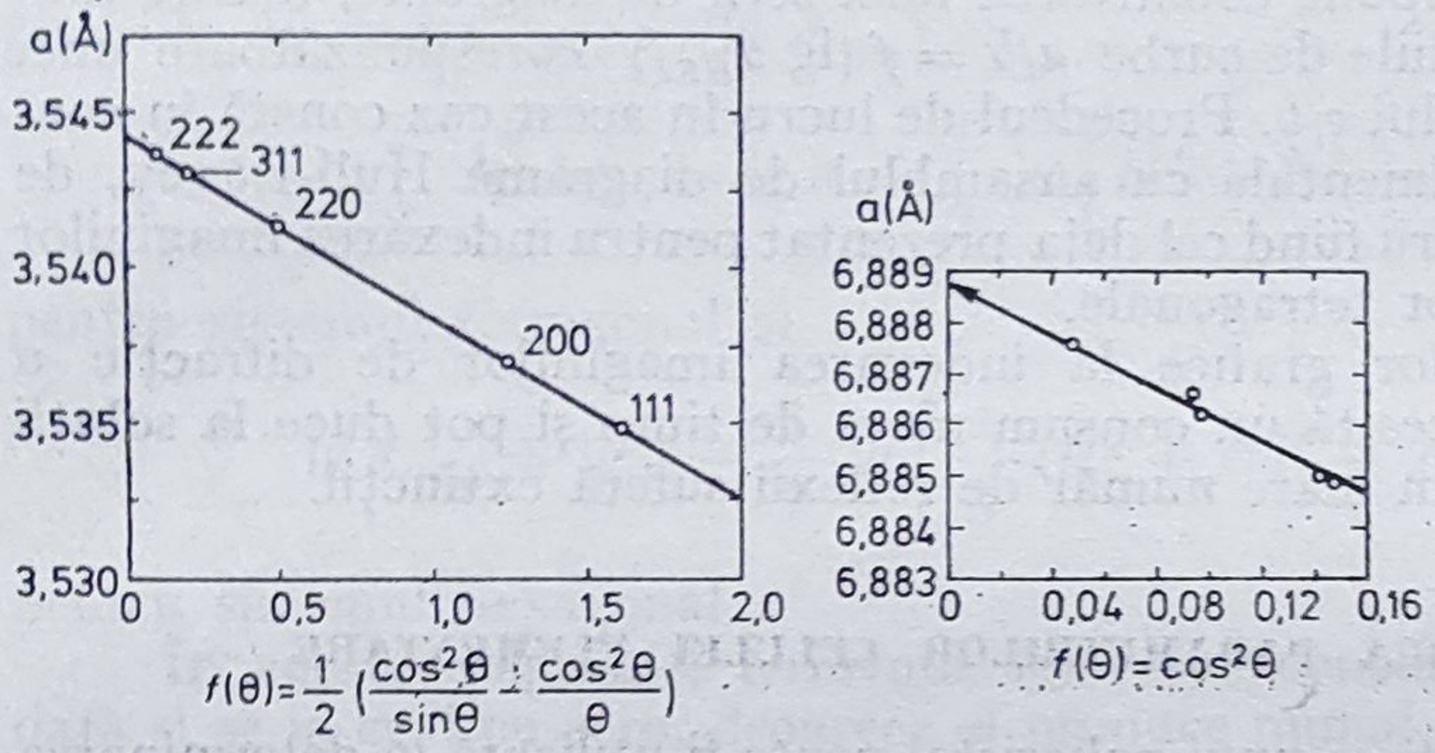


Fig. 4.63. — Determinarea cu precizie a parametrului de rețea, prin extrapolare: *a* — cobalt c.f.c., $a_0 = 3{,}5442$Å la 20°C; *b* — bromură de rubidiu, $a_0 = 6{,}8887$Å.

La folosirea unei camere cu focalizare, sursele mai importante de erori sînt: contracția filmului, raza incorectă a camerei, deplasarea probei de pe circumferința camerei, absorbția în probă; aceste surse de erori produc o eroare relativă

$$\frac{\Delta d}{d} = \text{const} \cdot f(\theta) \text{ cu } f(\theta) = \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\text{ctg } \theta. \tag{4.64}$$

Prin urmare, în cazul folosirii unei camere cu focalizare, determinarea cu precizie a parametrilor de rețea se face prin extrapolarea $\theta \to \pi/2$ a valorilor experimentale reprezentate în funcție de $f(\theta) = (\pi/2 - \theta)\,\text{ctg}\,\theta$.

b. *Metoda lui Cohen.* Deoarece există o oarecare arbitrarietate în trasarea dreptei pentru extrapolarea datelor experimentale, M.U. Cohen a aplicat metoda celor mai mici pătrate la determinarea cu precizie a constantelor de rețea. În cazul cristalelor cubice, metoda celor mai mici pătrate conduce la următorul sistem cu necunoscutele A_0, D_0:

$$\begin{cases} A_0 \sum_i \alpha_i^2 + D_0 \sum_i \alpha_i\beta_i = \sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i \\ A_0 \sum_i \alpha_i\beta_i + D_0 \sum_i \beta_i^2 = \sum_i \beta_i \sin^2\theta_i, \end{cases} \tag{4.65}$$

în care $A_0 = \lambda^2/4a_0^2$, $\alpha_i = (H^2 + K^2 + L^2)_i$, $D_0\,\beta_i = D \sin^2 2\theta_i$ (în metoda Debye-Scherrer) sau $D_0\beta_i = D'(\pi/2 - \theta)\sin 2\theta_i$ (în metoda focalizării, D și D' fiind constante de aparat și θ_i valoarea experimentală a unghiului Bragg pentru linia i de indici $(HKL)_i$. Rezolvarea acestui sistem pentru liniile din domeniul $\theta_i > \pi/3$, conduce la valorile „optime" A_0, D_0 și la valoarea constantei de rețea $a_0 = (\lambda/2)\sqrt{A_0}$, eroarea relativă $\Delta a/a_0$ fiind de $2 \cdot 10^{-5}$.

În cazul cristalelor din sistemul tetragonal sau hexagonal, aplicarea metodei celor mai mici pătrate conduce la un sistem de trei ecuații cu necunoscutele A_0, C_0, D_0:

$$\begin{cases} A_0 \sum_i \alpha_i^2 + C_0 \sum_i \alpha_i\gamma_i + D_0 \sum_i \alpha_i\beta_i = \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ A_0 \sum_i \alpha_i\gamma_i + C_0 \sum_i \gamma_i^2 + D_0 \sum_i \beta_i\gamma_i = \sum_i \gamma_i \sin^2 \theta_i \\ A_0 \sum_i \alpha_i\beta_i + C_0 \sum_i \beta_i\gamma_i + D_0 \sum_i \beta_i^2 = \sum_i \beta_i \sin^2 \theta_i, \end{cases} \tag{4.66}$$

în care $A_0 = \lambda^2/4a^2$, $C_0 = \lambda^2/4c^2$, $\alpha_i = (H^2 + K^2)_i$, $\gamma_i = L_i^2$ pentru cristalele tetragonale și $A_0 = \lambda^2/3a^2$, $C_0 = \lambda^2/4c^2$, $\alpha_i = (H^2 + HK + K^2)_i$, $\gamma_i = L_i^2$ pentru cristalele hexagonale ($D_0\beta_i$ are aceeași definiție ca în cazul cristalelor cubice). Alegînd un grup de linii de difracție cu $\theta_i > \pi/3$, se poate rezolva sistemul (4.66) în necunoscutele A_0, C_0, D_0 din care se determină apoi constantele de rețea a, c.

4.1.5.4. DETERMINAREA DIMENSIUNII MEDII A CRISTALITELOR ȘI A TENSIUNILOR INTERNE

În teoria difracției se arată că pentru o probă policristalină, constituită din grăunți cristalini suficienți de mari și lipsiți de defecte sau tensiuni, liniile de difracție sînt foarte înguste (au lărgimi de cîteva secunde de arc). Astfel de linii înguste nu se observă experimental datorită efectelor combinate ale unor factori instrumentali $g(\varepsilon)$ și fizici $f(\varepsilon)$, care lărgesc profilul liniei de difracție $h(\varepsilon)$, potrivit relației (4.49). Din analiza lărgimii profilului real $f(\varepsilon)$ al liniei de difracție se pot obține informații privind dimensiunea medie a cristalelor sau distribuția după dimensiuni a cristalelor și asupra tensiunilor interne. Pentru lărgimea liniei de difracție există următoarele definiții:

— lărgimea $B_{1/2}$ măsurată la jumătatea intensității maxime, deasupra fondului: $B_{1/2} = 2\theta'' - 2\theta'$ (fig. 4.59);

— lărgimea integrală B_i, adică raportul dintre intensitatea integrată a profilului liniei (de deasupra fondului) și înălțimea picului I_p

$$B_i = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta)\, \mathrm{d}(2\theta). \tag{4.67}$$

a. *Determinarea dimensiunii cristalitelor*. Dacă proba studiată este un policristal (pulbere cristalină) constituit din cristalite ale căror dimensiuni sînt de ordinul micronului și a căror orientare este complet întîmplătoare se poate admite că lărgimea liniei de difracție este practic determinată numai de factorii experimentali, profilul liniei fiind descris de $g(\varepsilon)$. Pentru dimensiuni mai mici ale cristalitelor, linia de difracție are o lărgime mai mare. Între lărgimea β a profilului real $f(\varepsilon)$ și dimensiunea medie D a cristalitelor care compun proba, există relația lui Scherrer

$$\beta = k\lambda/D \cos \theta, \tag{4.68}$$

k fiind o constantă care depinde de forma cristalitelor, de indicii HKL ai liniei de difracție și de definițiile pentru β și D.

Profilurilor experimental $h(\varepsilon)$, real $f(\varepsilon)$ și de aparat $g(\varepsilon)$ le corespund lărgimile B, β și b, respectiv; aceste lărgimi pot fi măsurate la jumătatea

intensității maxime, adică $B_{1/2}$, $\beta_{1/2}$, $b_{1/2}$, sau reprezintă lărgimi integrale B_i, β_i, b_i. În metodele simplificate se admite că profilul liniilor poate fi reprezentat prin funcții Gauss

$$I(\varepsilon) = I_p(\varepsilon) \exp(-\alpha^2\varepsilon^2), \tag{4.69}$$

sau prin funcții Cauchy

$$I(\varepsilon) = I_p(\varepsilon)/(1 + \alpha^2\varepsilon^2). \tag{4.70}$$

Dacă profilurile $h(\varepsilon)$ $f(\varepsilon)$, $g(\varepsilon)$ se reprezintă prin funcții Gauss, atunci

$$B^2 = b^2 + \beta^2, \tag{4.71}$$

iar dacă aceste profiluri se reprezintă prin funcții Cauchy

$$B = b + \beta. \tag{4.72}$$

În metoda Debye-Scherrer, lărgirea liniei de difracție datorită funcției de aparat $g(\varepsilon)$ este mult mai mare în comparație cu metoda difractometrică, astfel că în metoda Debye-Scherrer este aplicabilă relația (4.71) iar în metoda difractometrică, relația (4.72). Deoarece în realitate profilurile $h(\varepsilon)$, $f(\varepsilon)$ și $g(\varepsilon)$ nu pot fi reprezentate numai prin funcții Gauss sau numai prin funcții Cauchy, relațiile (4.71) și (4.72) sînt aproximative și au o aplicabilitate limitată. Jones a arătat că pentru diferite tehnici de difracție, între lărgimile integrale B_i, b_i și β_i ale profilurilor $h(\varepsilon)$, $g(\varepsilon)$ și $f(\varepsilon)$ respectiv, există relațiile

$$\frac{\beta_i}{B_i} = \frac{\int f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int g(\varepsilon)\, d\varepsilon}, \quad \frac{b_i}{B_i} = \frac{\int f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int f(\varepsilon) d\varepsilon}. \tag{4.73}$$

Pentru un set de experiențe efectuate în același condiții experimentale funcția $g(\varepsilon)$ este invariantă și poate fi determinată prin măsurarea distribuției intensității profilului liniei unui material fără tensiuni și cu cristalite suficient de mari ($\approx$ 1μm pentru metoda Debye-Scherrer și $\approx$ 3μm pentru tehnica difractometrică). Modul în care mărimea β dedusă din datele experimentale depinde de forma acceptată pentru $f(\varepsilon)$ și $g(\varepsilon)$ (funcții Gauss sau Cauchy) este exemplificat în figura 4.64. Alegerea uneia din curbe pentru

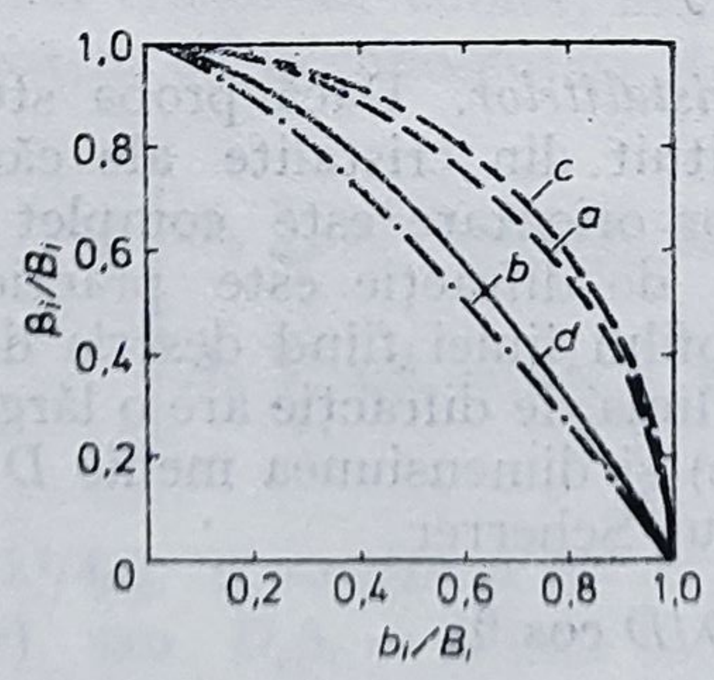


Fig. 4.64. — Curbele pentru corectarea lărgimii integrale ale liniilor Debye-Scherrer pentru lărgirea datorită aparatului: *a* — $f(\varepsilon)$ — Gaussian; *b* — $f(\varepsilon)$ — Cauchy; *c* — $g(\varepsilon)$ și $f(\varepsilon)$ — Gaussian; *d* — $f(\varepsilon)$ — Cauchy, $g(\varepsilon)$ — — Gaussian.

deducerea valorilor β_i din datele experimentale este determinată de informațiile disponibile referitoare la distribuția dimensiunilor cristalitelor ce constituie proba studiată. În absența unor asemenea informații sau dacă se știe că dimensiunile medii ale cristalitelor sînt oarecare, urmează a fi folosită

curba *b*; dacă se ştie că toate cristalitele au aceeaşi dimensiune medie, este recomandabil a se utiliza curba *a*.

b. *Determinarea tensiunilor interne.* Dacă un material ductil, de exemplu un metal, este ecruisat prin deformare plastică la rece sau ca rezultat al unui alt tratament mecanic şi/sau termic, atunci profilul liniilor de difracţie suferă o lărgire. Această lărgire a liniilor de difracţie poate fi determinată de:

— formarea de cristalităţi sau subgrăunţi cu dimensiuni de ordinul a $10^{-2} \div 10^{-1}\mu m$;

— distorsionarea elastică a cristaliţilor de dimensiuni relativ mari ($\approx 1\mu m$);

— formarea defectelor de împachetare.

Între tensiunea medie $\bar{\sigma}$ şi lărgimea integrală β_i produsă de această tensiune există relaţia

$$\bar{\sigma} = (E\beta_i/4) \cdot \operatorname{ctg} \theta \tag{4.74}$$

cu E modulul lui Young.

Într-o primă aproximaţie, dacă lărgimea profilului real $f(\varepsilon)$ al unei linii de difracţie este determinată atît de dimensiunea cristalitelor cît şi de deformarea reţelei, atunci

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + \frac{4\bar{\sigma}}{E} \operatorname{tg} \theta. \tag{4.75}$$

4.1.5.5. STUDIUL TEXTURII

În unele materiale policristaline, distribuţia statistică a orientării cristalitelor nu este izotropă, adică aceste materiale prezintă o textură. Orientarea preferenţială a cristalelor (textura) apare ca rezultat al filării fibrelor, cristalizării din topitură, deformării plastice la rece (trefilare, extruziune, laminare), tratamentelor termice (textură de recristalizare) ş.a.

Prin trefilare se obţin texturi de fibră, caracterizate prin simetria de rotaţie în jurul axei fibrei. Textura de fibră este specificată complet de direcţia cristalografică [*uvw*] paralelă cu axa fibrei.

Prin laminare la rece, o anumită familie de plane (*hkl*) se orientează paralel cu planul de laminare, în timp ce direcţia [*uvw*] este paralelă cu direcţia de tragere. Se formează în acest caz o textură de tip laminar care se notează (*hkl*) [*uvw*].

a. *Textura de fibră.* Studiul prin difracţia razelor X a texturii de fibră se face în general prin metoda fotografică. Fasciculul monocromatic cade

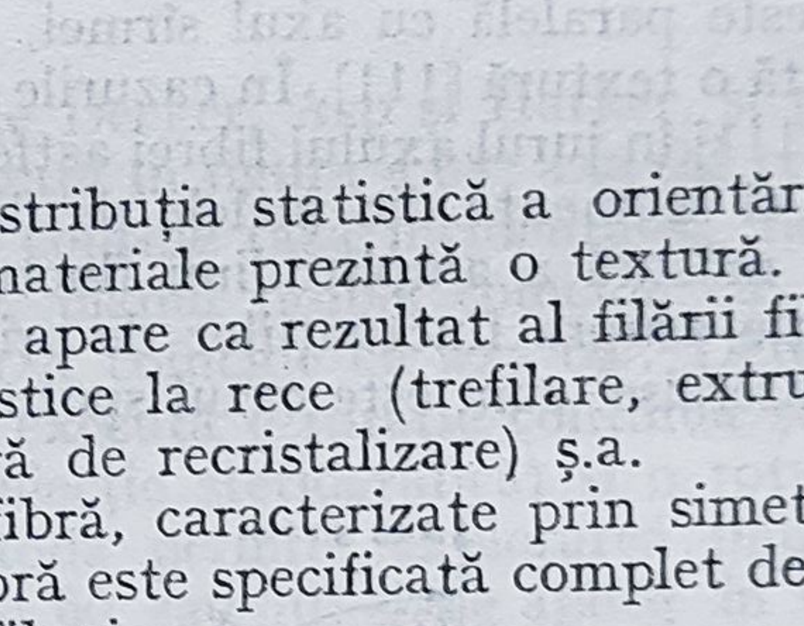


Fig. 4.65. — Formarea diagramei cu patru spoturi a unei texturi de fibră.

perpendicular pe axa fibrei, iar imaginea de difracţie se înregistrează pe un film plan sau cilindric. Fie (*hkl*) un plan cristalografic a cărui normală *ON* face unghiul α cu axa fibrei (considerată a fi aşezată vertical) (fig. 4.65). La

rotirea probei în jurul axei, planul (*hkl*) va trece prin pozițiile care satisfac relația Bragg, dînd naștere la spoturi de difracție. La o rotație cu 360° se formează, în general, patru spoturi de difracție, dispuse simetric în raport cu verticala yy' și orizontala xx'. Excepție fac cazurile $\alpha = \pi/2$, $\alpha = \theta$ cînd apar numai două spoturi dispuse pe axa xx', respectiv pe axa yy' și $\alpha = 0$ cînd nu apar spoturi de difracție.

Orientarea normalei la planele (*hkl*) în raport cu axa fibrei, adică unghiul α, se poate determina cu ajutorul unghiului azimutal δ, care se măsoară pe film, și a unghiului Bragg obținut din relația (4.50)

$$\cos \alpha = \cos \delta \cdot \cos \theta. \tag{4.76}$$

În cazul cînd se utilizează radiații X cu λ mic (MoK_α, AgK_α), se poate considera $\cos \theta \approx 1$ pentru reflexiile cu indici mici, astfel că

$$\alpha \approx \delta. \tag{4.76'}$$

În figura 4.66 este reprezentată imaginea ideală de difracție a unei sîrme de aluminiu, trefilată la rece, obținută cu radiația MoK_α. Pe cercul interior se află patru spoturi intense, de indici 111 și pentru care $\delta = 70{,}5°$. Dar între normala la planele (111) și direcția [111] există un unghi de 70,53° La fel se constată că unghiul azimutal δ al spotului 220 este egal cu unghiul dintre normala la planele (100) și direcția [111] etc. Prin urmare direcția [111] este paralelă cu axul sîrmei, adică sîrma de aluminiu trefilată la rece prezintă o textură [111]. În cazurile reale există o distribuție statistică a direcțiilor [111] în jurul axului fibrei astfel că spoturile de difracție nu sînt punctiforme ci segmente din inelele de difracție (fig. 4.67). Lungimea acestor arce este o măsură a amplitudinii fluctuațiilor de orientare a cristalielor. O altă indicație asupra fluctuațiilor de orientare a cristalitelor este apariția spoturilor interzise, cum este cazul spoturilor 111 dispuse pe verticală în imaginea

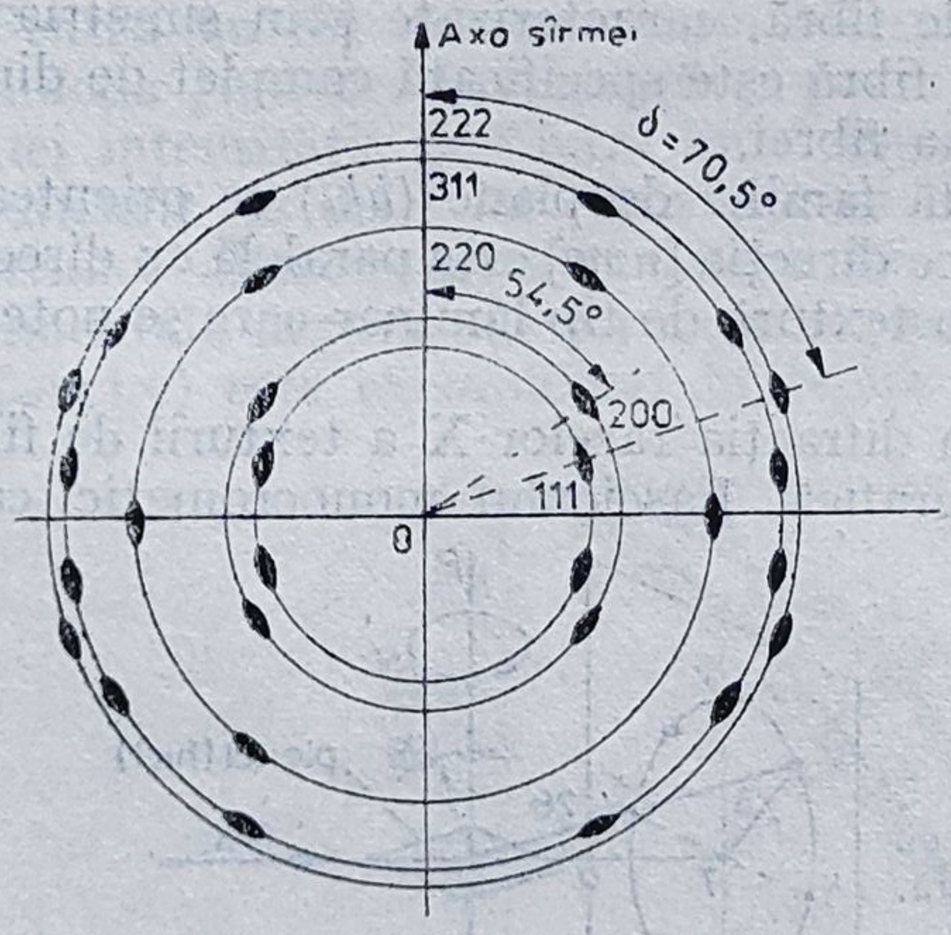


Fig. 4.66. — Imaginea ideală de difracție a unei sîrme de aluminiu, trefilată la rece, obținută cu radiația MoK_α.

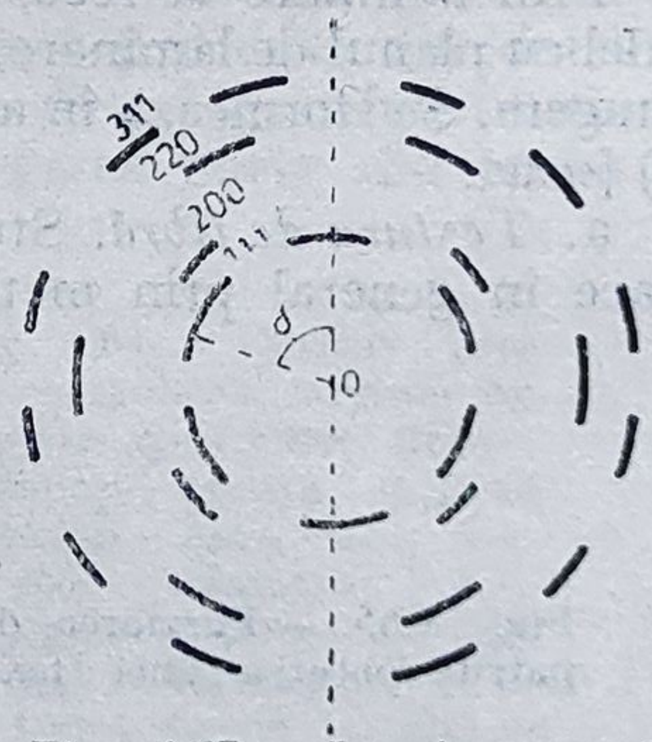


Fig. 4.67. — Imaginea reală de difracție a unei sîrme de aluminiu trefilată la rece.

de difracție a unei sîrme de aluminiu, obținută prin metoda filmului plan (fig. 4.67). (Aceste spoturi interzise 111 la $\delta = 0$ se datoresc reflexiilor pe planele (111) care se abat de la direcția normală la axa probei.)

Fibrele naturale sau sintetice prezintă adesea orientări ale lanțurilor polimerice în raport cu axa fibrei. Dacă lanțurile polimerice sînt aliniate paralel cu axa fibrei, imaginea de difracție obținută prin metoda filmului plan pune în evidență existența structurii orientate. În cazul utilizării unei camere cilindrice, pe film se observă linii de strat paralele (asemănător cristalului rotitor), care permit determinarea perioadei în lungul axei cu relația (4.32).

b. *Textura de tip laminar* este mai complexă și pentru descrierea ei se folosește figura de poli, în proiecție steriografică, alegîndu-se de obicei ca plan de proiecție, planul de laminare. (Polul este intersecția normalei la planul reflector (*hkl*) cu o sferă cu centrul în originea rețelei reciproce. Figura de poli este o hartă cu hașuri sau curbe de nivel ce reprezintă frecvența cu care o direcție cristalografică coincide cu direcția în care este examinată proba. Figura de poli inversă este reprezentarea distribuției frecvenței cu care diferitele direcții cristalografice coincid cu direcțiile fixate ale probei). Trasarea figurilor de poli se face manual sau automat (cu ajutorul calculatorului), măsurătorile efectuîndu-se în special cu un difractometru echipat pentru studiul texturii. Principial, se fixează detectorul la un unghi $2\theta_{HKL}$ corespunzător unui maxim de difracție ales, *HKL*, și se rotește proba în jurul a două axe perpendiculare (direcția de laminare și normala la planul de laminare), măsurîndu-se intensitățile difractate de planele selectate *HKL* orientate diferit în proba studiată. Există două variante principale de lucru: prin transmisie și prin reflexie.

Metoda prin transmisie, introdusă de Decker, Asp și Harker, și perfecționată de Schulz, are geometria reprezentată în figura 4.68: axa *OZ* coincide cu axa difractometrului, iar planul *XOY* conține raza incidentă $\mathbf{s}_0$, raza difractată $\mathbf{s}$ și centrul probei. Cînd $\alpha = 0$, planul probei coincide cu planul *YOZ*, iar la $\beta = 0$, direcția de laminare *OR* coincide cu axa *OZ*. Detectorul rămîne fixat la unghiul $2\theta_{HKL}$, iar proba execută o rotație continuă și completă β (corespunzător longitudinii în proiecție steriografică) și o rotație în trepte α (corespunzător latitudinii). Metoda permite explorarea figurii de poli avînd latitudinea α cuprinsă între 0 și 60 sau 70° și se aplică în special la studiul texturii polimerilor.

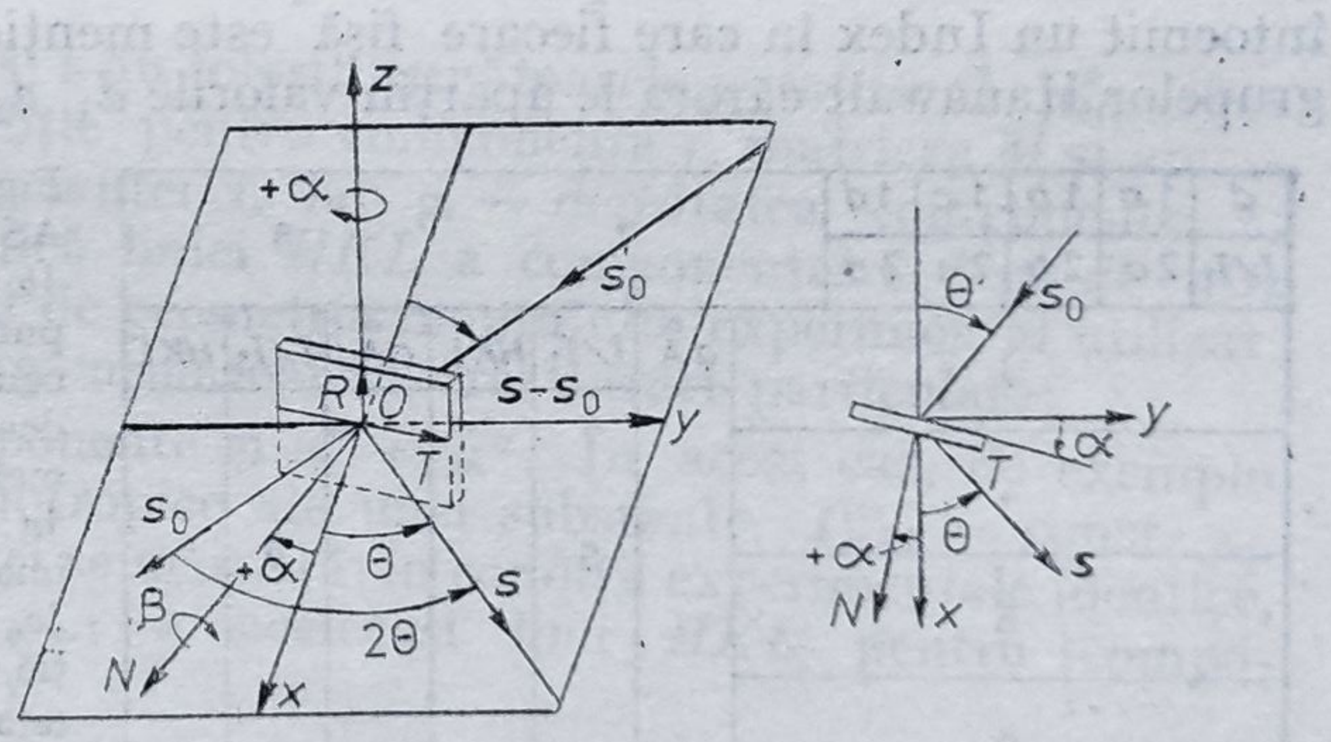


Fig. 4.68. — Geometria obținerii figurii de poli prin transmisie.

Metoda prin reflexie, propusă de Schulz, are geometria reprezentată în figura 4.69. Inițial ($\alpha = 0$, $\beta = 0$), planul probei se află în planul ecuatorial *XOY*, normala *ON* la probă fiind după axa *OZ*, iar direcția de laminare *OR* după *OX*. Este evident că geometria de reflexie cea mai favorabilă este atunci cînd $\alpha = 90°$ și *ON* coincide cu *OY*, astfel că această metodă permite explorarea figurii de poli cu latitudinea α cuprinsă între 30 și 90°.

Domeniul unghiular de la $\alpha = 30°$ la $\alpha = 60°$ în care cele două tehnici se suprapun poate fi utilizat la plasarea pe o bază comună a intensităților obținute prin transmisie și prin reflexie.

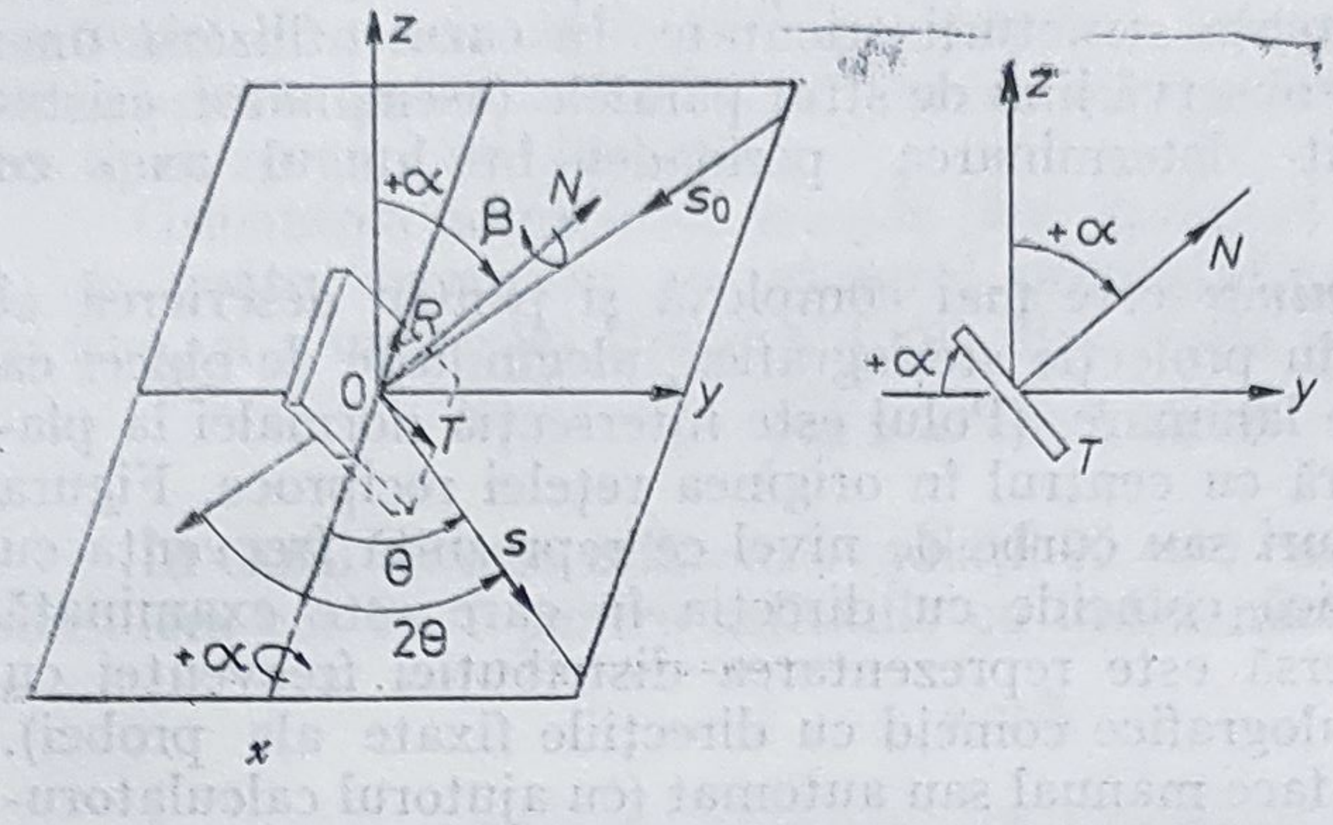


Fig. 4.69. — Geometria obținerii de poli prin reflexie.

4.1.5.6. ANALIZA STRUCTURALĂ CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ

Pozițiile și intensitățile liniilor unei diagrame de difracție obținută prin metoda pulberilor pentru o substanță pură reprezintă „amprenta digitală" după care această substanță poate fi recunoscută. Ca urmare, plecînd de la imaginea de difracție a unei pulberi cristaline oarecare, se pot identifica componentele cu structură cristalină distinctă și proporțiile acestor componente.

a. *Analiza structurală calitativă.* Metoda curent folosită astăzi pentru analiza structurală calitativă constă în compararea datelor structurale extrase din imaginea de difracție a probei studiate cu cele caracteristice diferitelor substanțe cristaline cunoscute.

Pentru sistematizarea datelor structurale obținute prin studii de difracție pe policristale, a fost elaborat fișierul ASTM Powder Diffraction File. Modelul unei asemenea fișe este reprezentat în figura 4.70. Fișele sînt aranjate în ordinea descrescătoare a valorilor d_1, d_2, d_3, fiind grupate după „schema Hanawalt", iar pentru simplificarea operației de identificare s-a întocmit un Index în care fiecare fișă este menționată de trei ori, în dreptul grupelor Hanawalt cărora le aparțin valorile d_1, d_2, d_3.

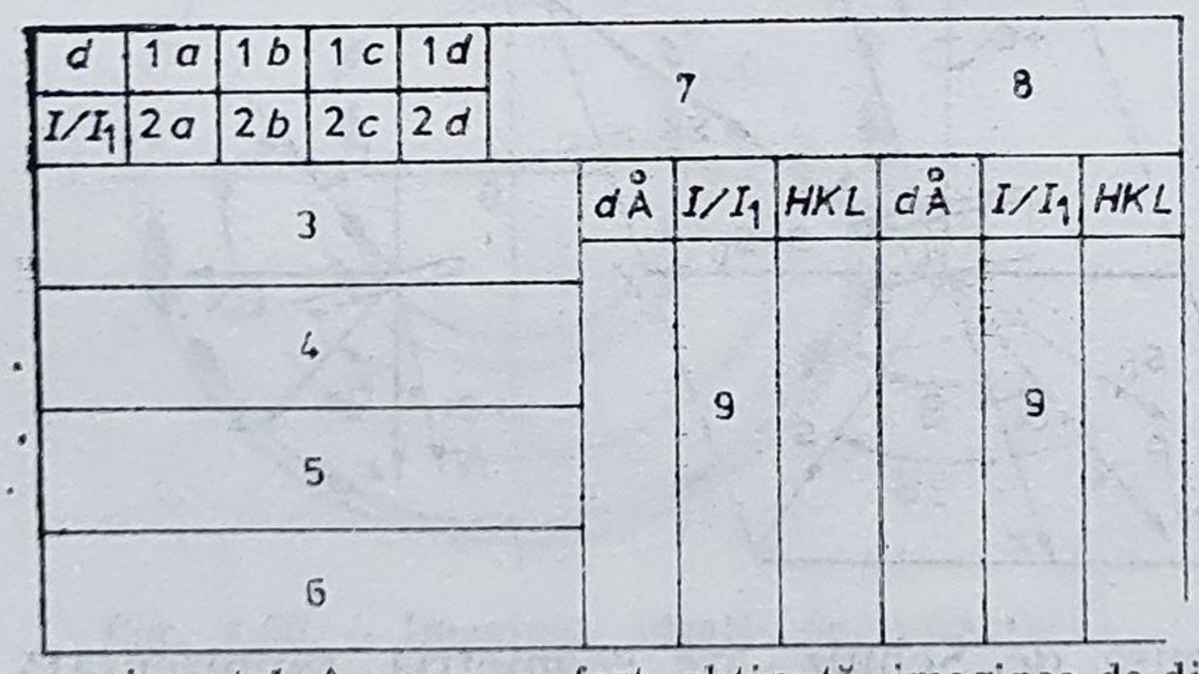


Fig. 4.70. — Formatul unei fișe ASTM. Casetele conțin: casetele 1*a*, 1*b*, 1*c*: valorile $d_i (i = 1, 2, 3)$ corespunzătoare liniilor ale căror intensități ocupă primele trei locuri în ordinea descrescătoare a intensităților maximelor de difracție observate; caseta 1*d*: valoarea maximă d_m observată în imaginea de difracție; caseta 2*a*, 2*b*, 2*c*, 2*d*: intensitățile liniilor de difracție utilizate pentru completarea casetelor 1, raportate la intensitatea maximă observată; caseta 3: condițiile experimentale în care a fost obținută imaginea de difracție, cu indicarea referințelor bibliografice; caseta 4: datele cristalografice cu indicarea referințelor bibliografice; caseta 5: proprietăți optice cu indicarea referințelor bibliografice; caseta 6: analiza chimică și indicarea eventualelor tratamente la care a fost supusă proba (tratament chimic, mecanic, termic); caseta 7: formula chimică și denumirea; caseta 8: dacă este cazul, denumirea mineralului sau formula structurală a compusului organic; caseta 9: tabelul valorilor d (în ordinea lor descrescătoare) cu indicarea intensităților relative ale liniilor de difracție.

Pentru identificarea structurii unui obiect policristalin, alcătuit dintr-o singură componentă cristalină, se completează mai întîi casetele 1, 2 și 9 cu ajutorul datelor obținute din imaginea de difracție. Dacă H_1, H_2, H_3 sînt grupele Hanawalt cărora le aparțin valorile determinate d_1, d_2, d_3, atunci din Indexul ASTM se reține fișele care aparțin grupelor H_1, H_2, H_3. Din confruntarea datelor structurale conținute în aceste fișe cu cele determinate experimental se poate identifica structural substanța studiată.

Dacă substanța studiată este constituită din două sau mai multe componente cu structuri cristaline distincte, operația de identificare este mai complicată. În aceste cazuri, folosirea calculatorului s-a dovedit a fi foarte eficace.

b. *Analiza structurală cantitativă.* Intensitatea integrală a unui maxim de difracție, caracteristic unei anumite componente structural distincte, este proporțională cu fracțiunea de volum ocupată de această componentă. Folosirea acestei proprietăți, la stabilirea concentrațiilor diferitelor componente structural distincte, necesită luarea în considerare a proprietăților absorbante ale obiectului studiat.

În procedeul de analiză structurală cantitativă propus de Klug și Alexander, amestecul omogen de n componente este privit ca un sistem cu două componente: componenta i a cărei concentrație urmează a fi determinată și matricea M, constituită din restul componentelor. În acest caz intensitatea integrală a unei linii de difracție HKL a componentei i poate fi exprimată astfel:

$$I_{HKL}^{(i)} = \frac{K_{HKL}^{(i)} x_i}{\rho_i [x_i(\mu_i^* - \mu_M^*) + \mu_M^*]} = \frac{K_{HKL}^{(i)} x_i}{\rho_i \overline{\mu}^*}, \tag{4.77}$$

cu:

$$\mu_M^* = \left(\sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{n} \mu_j^* x_j \right) \Big/ (1 - x_i),$$

$$\overline{\mu}^* = \sum_{j=1}^{n} \mu^* x_j = x_j \mu_j^* + (1 - x_j) \mu_M^*. \tag{4.78}$$

În relațiile (4.77), (4.78) s-au folosit următoarele notații: μ_i^*, μ_M^*, $\overline{\mu}^*$ — coeficienții masici de absorbție pentru componenta i, matricea M și amestec; x_i — concentrația componentei i, iar ρ_i — densitatea componentei i; constanta $K_{HKL}^{(i)}$ — caracteristică liniei HKL a componentei i depinde atît de natura componentei i cît și de geometria montajului experimental utilizat.

Din relația (4.77) decurg următoarele trei cazuri particulare:

1°. Amestec din n componente și $\mu_i^* = \overline{\mu}^*$. În acest caz, de exemplu amestecul a diferite forme alotropice ale unei substanțe, $I_{HKL}^{(i)} = \text{const.}\ x_i$. Pentru determinarea constantei se măsoară în condiții experimentale identice, intensitatea integrală $(I_{HKL}^{(i)})_{x_i=1}$ a aceleeași linii HKL pentru componenta i în stare pură ($x_i = 1$).

2°. Amestec din două componente cu $\mu_1^* \neq \mu_2^*$. Identitatea celor două componente fiind cunoscută, se trasează o curbă de etalonare pentru amestecuri de concentrații cunoscute a celor două componente structurale, de exemplu $I_{HKL}^{(1)}/(I_{HKL}^{(1)})_{x_1=1} = f(x_1)$, cu $(I_{HKL}^{(1)})_{x_1=1}$ intensitatea liniei HKL a componentei 1 în stare pură ($x_1 = 1$).

3°. Amestec din n componente și $\mu_i^* \neq \mu_M^*$. În acest caz, proba studiată se amestecă cu o substanță cunoscută (standard intern). Dacă x_s este concen-

tratia în amestec a substanței standard și $I^{(s)}_{H'K'L'}$ este intensitatea integrală a liniei $H'K'L'$ a substanței standard în amestec, atunci

$$x_i = \text{const.}\ I^{(i)}_{HKL}/I^{(s)}_{H'K'L'}. \tag{4.79}$$

Relația (4.79) arată că pentru determinarea concentrației x_i a componentei i este necesară trasarea unei drepte de calibrare prin prepararea unui număr de probe avînd concentrația componentei i variabilă, însă cunoscută, și amestecarea acestor probe, într-o aceeași proporție, cu substanța standard.

4.1.6. STUDIUL MATERIALELOR NECRISTALINE

Solidele amorfe, lichidele și în mai mică măsură gazele, prezintă proprietăți fizice deosebit de interesante și importante, care le-au adus astăzi în centrul preocupărilor științifice și tehnologice. Ordonarea locală a atomilor acestor materiale necristaline, cauzate de forțele interatomice de legătură și de mărimea razelor atomilor, a devenit astfel un obiect interesant de studiu pentru difracția razelor X. În contrast cu efectele nete de difracție observate la cristale, în cazul materialelor necristaline (lichide, sticle, rășini, polimeri neorientați, materiale metalice amorfe), se observă numai unul sau mai multe halouri difuze de difracție. Proprietățile izotrope ale materialelor necristaline se exprimă la scară microscopică prin funcția de distribuție radială care reprezintă densitatea de atomi sau electroni ca funcție de distanța de la un atom sau electron luat ca origine. Pornind de la ipoteza distribuției radiale, Debye a arătat că intensitatea radiației X, împrăștiată în direcția 2θ de un aranjament necristalin de N atomi identici, este dată de

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}}, \tag{4.80}$$

în care f_m și f_n sînt factorii atomici de împrăștiere ai atomilor m și n, aflați la distanța r_{mn}, iar $S = (4\pi \sin \theta)/\lambda$.

Ecuația (4.80) permite stabilirea configurației atomice corecte prin compararea intensităților experimentale cu cele calculate pentru diferite modele. Dacă se folosește transformata Fourier a relației (4.80) se poate obține funcția de distribuție radială, $4\pi r^2 \rho(r)$, direct din măsurători de intensitate

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Si(S) \sin rS\, dS. \tag{4.81}$$

În această relație, $\rho(r)$ reprezintă densitatea de atomi la distanța r de atomul origine, ρ_0 este densitatea medie de atomi în probă, iar $i(S) = I/Nf^2 - 1$.

Dacă se consideră împrăștierea razelor X pe un aranjament necristalin format din atomi diferiți (de exemplu, m sorturi de atomi cu cîte N_j atomi din fiecare sort, $j = 1,2, \ldots, m$, $\sum_j N_j = N$), atunci funcția de distribuție radială este dată de

$$4\pi r^2 \sum_{j=1}^{m} K_j g_j(r) = 4\pi r g_0 \sum_{j=1}^{m} K_j + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Si(S) \sin rS\, dS, \tag{4.82}$$

cu

$$i(S) = \frac{1}{f_e^2}\left[\frac{I}{N} - \sum_{j=1}^{m} f_j^2\right] = \sum_{j=1}^{m} K_j^2\left(\frac{I}{N\sum_j f_j^2} - 1\right).$$

Relația (4.82) a fost obținută în ipoteza că factorul de împrăștiere f_j al atomului de sort j poate fi exprimat prin factorul de împrăștiere electronic f_e înmulțit cu un număr efectiv de electroni K_j aparținînd atomului de sort $j(f_j = K_j f_e)$, iar funcția densitate de atomi $\rho_j(r)$ este produsul dintre f_e și funcția densitate de electroni $g_j(r)$, adică $\rho_j = f_e g_j(r)$.

Determinarea funcției de distribuție radială cu ajutorul relației (4.81) sau (4.82) comportă evaluarea numerică a funcției $i(S)$ din datele experimentale de împrăștiere și apoi calculul integralei $\int_0^\infty Si(S)\sin rS\,dS$.

Particularitățile difracției pe substanțe necristaline, dintre care cea mai importantă fiind nivelul scăzut al intensității difractate, pun o serie de probleme experimentale deosebite. Ca metode se folosesc curent atît metoda fotografică cît și metoda difractometrică. Totuși, metoda difractometrică este mult mai comodă, are sensibilitate și precizie ridicată în măsurarea intensității difractate și nu necesită corecții de absorbție în probă.

BIBLIOGRAFIE

1. Agheeva, N.V. (red.), *Teoriya obrazovaniya tekstur v metallah i splavah*, Izd. Nauka, Moskva, 1979.
2. Alexander, L.E., *X - Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1969.
3. Arndt, J.W., Willis, B.T.M., *Single Crystal Diffractometry*, University Press, Cambridge, 1966.
4. Azároff, L. V., *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1968.
5. Bally, D., Beneș, L., Mănăilă, R., *Difracția razelor X și a neutronilor*, Edit. tehnică, București, 1972.
6. Borodkina, M.M., Spektor, E. N., *Renghenograficeskii analiz teksturî metallov i splavov*, Metallurghiya, Moskva, 1981.
7. Brown, G. (ed), *X - Ray Indentification and Crystal — Structures of Clay Minerals*, 2. nd ed., Mineralogical Society, London, 1961.
8. Cohen, J.B., Hilliard, J.E., *Local Atomic Arrangements studied by X-Ray Diffraction*, G.R. Science Publishers, New York, 1966.
9. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1956.
10. Goebel, J.B., Wilson, A.S., *INDEX, US Atomic Energy Commision*, Research and Development Report, BNWL — 22, 1965.
11. Guinier, A., *Théorie et Technique de la Radiocrystallographie*, 2 nd ed., Dunod, Paris, 1956,
12. Haiker, D.M., *Rentgenovskaiya difrakticmetria monocristallov*, izd. Masinostroenie, Lenirgrad, 1973.
13. * * * *Handbuch der Physik*, Band XXXII, ed. S. Flügge, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1957.
14. * * * *International Tables of X-Ray Crystallography*, Vol. II, Kynoch Press, Birmingham, England, 1959.
15. Johnson, G.G.Jr., Vand, V., *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 11, Plenum Press, New York, 1968
16. Jost, K.H., *Röntgenbeugung an Kristallen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
17. Kaelble, F.F. (ed.), *Handbook of X-rays*, McGraw-Hill, New York, 1967.
18. Klug, H.P., Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures*, 2 nd ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974.
19. Krivoglaz, M.A., *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum Press, New York, 1969.

20. Lipson, H., Steeple, H., *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, Macmillan, London, 1970.
21. Mirkin, L.I., *Handbook of X-Ray Anallysis of Polycrystalline Materials*, Consultants Bureau, New York, 1964.
22. Neff, H., *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, R. Oldenburg, München, 1959.
23. Pop, I., Niculescu, V., *Structura corpului solid. Metode fizice de studiu*, Edit. Academiei, București, 1971.
24. Roof, R.B. Jr., *INDX, Los Alamos Scientific Laboratory Report*, LA — 3920, 1968.
25. Rusakov, A.A., *Rentgenografiya metallov*, Atomizdat, Moskva, 1977.
26. Smirnov, V.S., Durnev, V.D., *Texturoobrazovanie metallov pri prokatke*, Metallurghiya, Moskva, 1971.
27. Taylor, A., *X-Ray Metallography*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961.

4.2. STUDIUL STRUCTURII PRIN DIFRACȚIA ELECTRONILOR

4.2.1. DIFRACȚIA ELECTRONILOR

În 1927 Davisson și Germer au efectuat primele experiențe de difracție a electronilor pe cristale, demonstrînd astfel că electronii au și proprietăți ondulatorii, așa cum fusese prevăzut teoretic de către de Broglie încă din 1924.

Lungimea de undă λ_{el} a undei de Broglie asociată electronului accelerat de diferența de potențial V este

$$\lambda_{el} = h\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{-1/2}. \tag{4.83}$$

La o tensiune de accelerare de 100 kV, folosită curent în electronografie și în microscopia electronică, $\lambda_{el} = 0{,}037$Å, corecția relativistă $eV/2m_0c^2$ nedepășind 5%; această lungime de undă este mult mai mică decît a razelor X folosite în analiza structurală.

Datorită naturii ondulatorii a electronului, propagarea unui fascicul de electroni este echivalentă cu propagarea undelor asociate, care se pot difracta pe cristale, astfel că rezultatele obținute la difracția razelor X rămîn valabile și pentru difracția electronilor, cu unele particularități.

Spre deosebire de razele X, fasciculul de electroni este împrăștiat atît de electronii atomici cît și de nucleele atomice ale probei. Dacă se neglijează efectele relativiste, împrăștierea undelor electronice se poate studia cu ajutorul ecuației Schrödinger a stărilor staționare. În acest caz, din examinarea împrăștierii coerente de către atom a fasciculului incident de electroni, se obține pentru factorul atomic de împrăștiere $f(\theta)$ următoarea expresie

$$f(\theta) = \frac{m_0e^2}{2h^2}\left(\frac{\lambda}{\sin\theta}\right)^2(Z - f_x). \tag{4.84}$$

Din relația (4.84) se observă că factorul atomic de împrăștiere a electronilor poate fi scris ca o sumă de doi termeni: un termen care conține numărul atomic Z și care este condiționat de împtăștierea Rutherford pe nucleu și un termen care conține factorul atomic de împrăștiere f_x pentru razele X și care reprezintă împrăștierea pe învelișul electronic al atomului.

La tensiuni de accelerare mai mari de 50 kV, valoarea lui $f(\theta)$ trebuie corectată, luîndu-se în considerare efectele relativiste. Factorul atomic de împrăştiere pentru electroni este mult mai mare ($\sim 10^4$ ori) decît factorul atomic de împrăştiere pentru raze X. Aceasta arată că eficienţa împrăştierii electronilor de către atomi este considerabil mai mare decît cea a razelor X, deşi adîncimea de pătrundere a electronilor în majoritatea corpurilor solide este mică (aproximativ 500 Å pentru tensiunea de accelerare de 50 kV). Datorită eficienţei mari a împrăştierii electronilor de către atomi, electronogramele sînt mult mai „luminoase" de cît roentgenogramele şi pot fi observate vizual cu ajutorul ecranului fluorescent.

4.2.2. METODICA EXPERIMENTALĂ ÎN DIFRACŢIA DE ELECTRONI

Pentru studiul structurii prin difracţie de electroni se foloseşte electronograful, a cărui schemă de principiu este reprezentată în figura 4.71.

Electronogramele se pot obţine prin transmisie sau prin reflexie, pe probe policristaline sau monocristaline. În montajul prin transmisie, la tensiunea de accelerare de 50 kV, se obţin electronograme clare pentru probe cristaline cu grosimea de $100 \div 200$ Å. La grosimi mai mari, creşte fondul, astfel că la probele cu grosimea mai mare de 500 Å tabloul de difracţie prin transmisie nu mai este observabil. În montajul prin reflexie, proba — sub formă de şlif — este aşezată cu planul şlifului sub un unghi de cîteva minute faţă de direcţia fasciculului incident de electroni. În acest caz, adîncimea de pătrundere a electronilor în probă, fără pierderea coerenţei, este mult mai mică ($20 \div 50$ Å), astfel că numărul planelor atomice pe care are loc difracţia electronilor incidenţi este mic, obţinîndu-se maxime difuze, de intensitate mică. În plus, creşterea împrăştierii neelastice măreşte fondul, putînd acoperi maximele de difracţie. În montajul prin reflexie, proba însăşi „obturează" jumătate din tabloul de difracţie.

Ca şi în cazul difracţiei razelor X, prin difracţia electronilor pe o probă policristalină se formează conuri de difracţie cu deschiderea $4\theta_{HKL}$ şi care sînt coaxiale cu direcţia fasciculului incident de electroni. Intersecţia acestor conuri cu planul plăcii fotografice, aşezată normal la direcţia fasciculului incident, reprezintă nişte inele de intensităţi şi dimensiuni diferite. Dacă proba este texturată, atunci în locul inelelor continui se obţin segmente de inele.

În cazul probelor monocristaline, imaginea de difracţie este formată din nişte spoturi, deşi fasciculul electronic este monocromatic iar proba este fixă. Această deosebire faţă de difracţia razelor X pe monocristale se explică prin abaterea de la perfecţiune a peliculei monocristaline, prin abaterea de la monocromatism şi paralelism a fasciculului de electroni şi prin „ştergerea" condiţiei a treia Laue de difracţie din (4.16). Luarea în considerare a acestor factori în aproximaţia cinematică a teoriei difracţiei conduce la o distribuţie spaţială a inten-

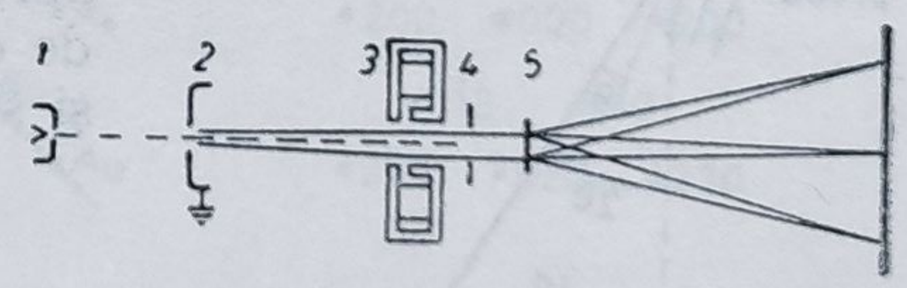


Fig. 4.71 — Schema de principiu a electronografului: *1* — filament; *2* — anod; *3* — lentilă magnetică; *4* — diafragmă; *5* — probă; *6* — ecran fluorescent.

sității radiației împrăștiate coerent, ceea ce în construcția Ewald este echivalent cu a admite că fiecare nod al rețelei reciproce nu este punctiform, ci are o anumită extindere spațială. În cazul difracției electronilor pe o pătură monocristalină, în montajul prin transmisie, această extindere spațială a nodurilor rețelei reciproce este echivalentă cu o alungire t, a acestor noduri în direcție paralelă cu direcția fasciculului incident de electroni (fig. 4.72). Deoarece pentru tensiunea de accelerare $V = 100$ kV, $\lambda = 0{,}037$ Å, raza sferei de reflexie este de $1/\lambda = 27$ Å^{-1} (mult mai mare decît în cazul difracției razelor X), se poate presupune că în apropierea originii O a rețelei reciproce, o porțiune a sferei de reflexie coincide cu planul nodal reciproc, tangent (fig. 4.73). Rezultă că electronograma unei pături monocristaline poate fi privit ca o proiecție la scară mărită, pe planul plăcii fotografice, a nodurilor rețelei reciproce.

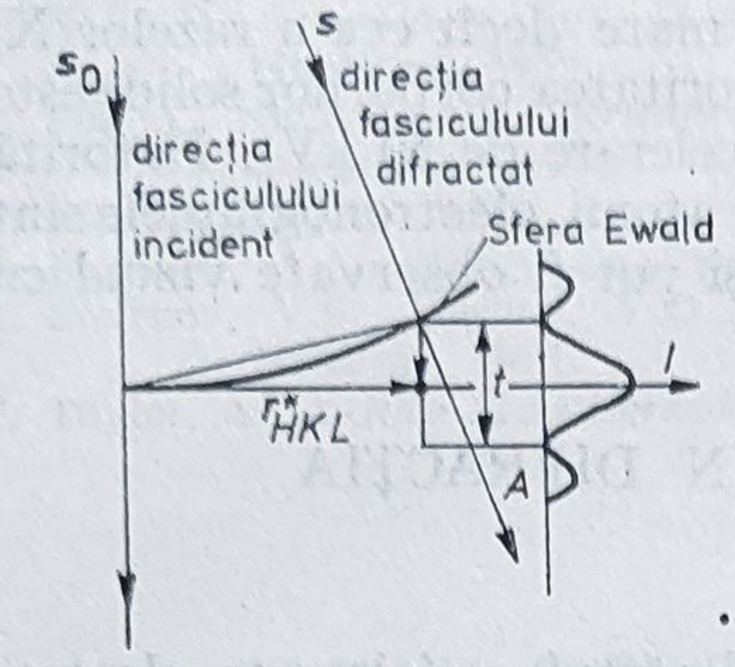


Fig. 4.72. — Realizarea condiției de difracție a electronilor.

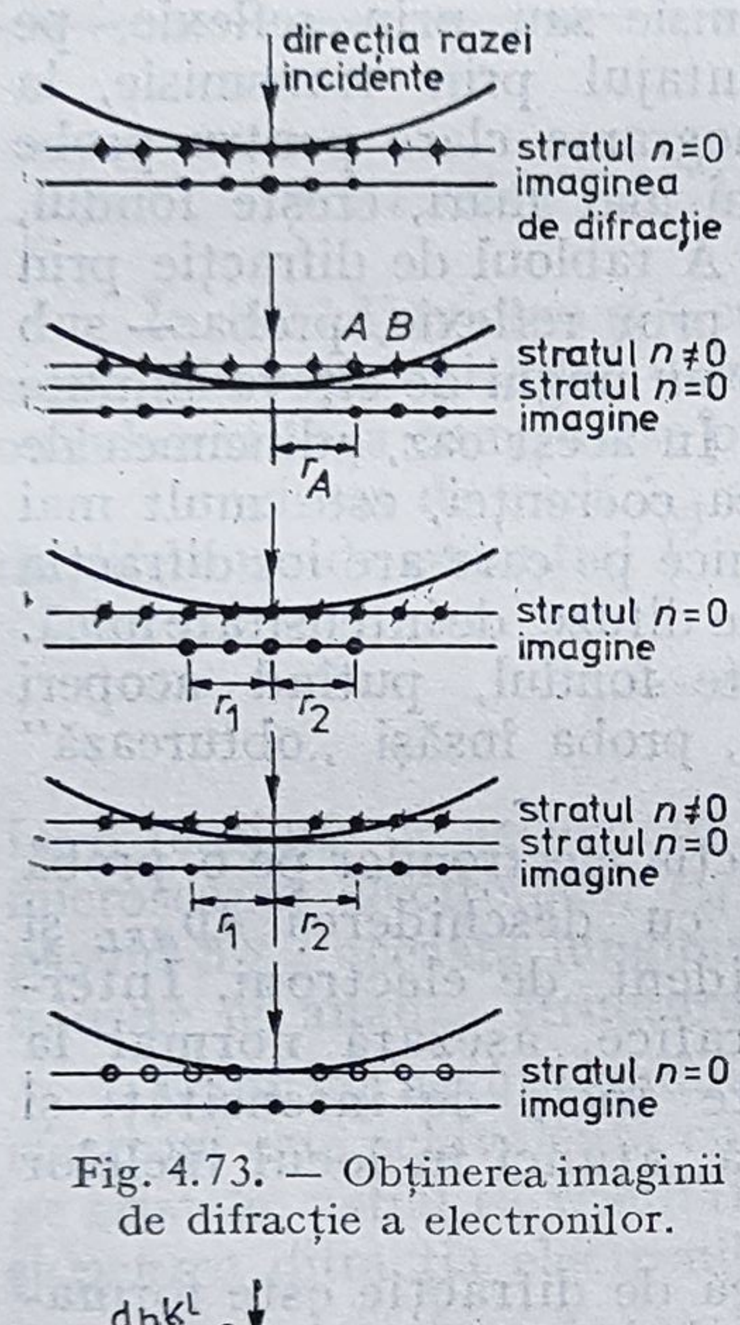


Fig. 4.73. — Obținerea imaginii de difracție a electronilor.

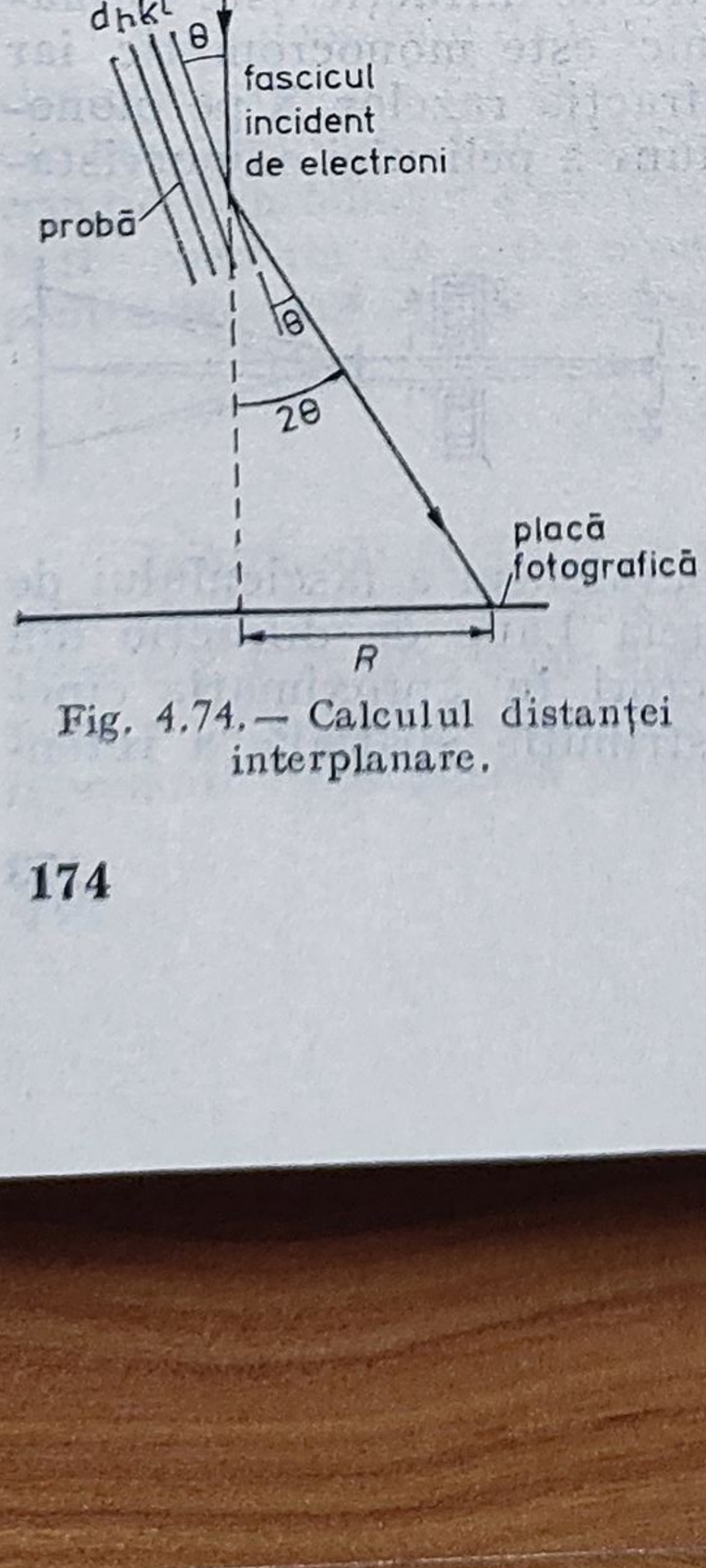


Fig. 4.74. — Calculul distanței interplanare.

4.2.3. INTERPRETAREA IMAGINILOR DE DIFRACȚIE A ELECTRONILOR

4.2.3.1. CALCULUL DISTANȚELOR INTERPLANARE d

Dintr-o electronogramă oarecare se pot obține informații asupra distanței R dintre spotul central și celelalte spoturi sau inele de difracție, unghiul Φ dintre direcțiile care unesc spotul central cu celelalte spoturi și intensitățile maximelor de difracție raportate la intensitatea spotului central. Dacă L este distanța de la probă pînă la placa fotografică (sau ecranul fluorescent) atunci, potrivit figurii 4.74 există relația

$$R = L \operatorname{tg} 2\theta. \tag{4.85}$$

Din relațiile (4.19) și (4.85) se poate determina distanța interplanară d. Într-o primă aproximație, pentru valori mici ale unghiului de difrcție 2θ, se poate considera $\operatorname{tg} 2\theta \approx 2\theta$ și $\sin \theta \approx \theta$, astfel că

$$Rd = \lambda L. \tag{4.86}$$

Pentru măsurători de precizie se calibrează camera cu o substanță etalon la care se cunosc distanțele interplanare (de exemplu TlCl sau Au). Calibrarea se face pentru fiecare imagine de difracție prin acoperirea probei stu-

diate cu un strat subțire de substanță etalon. Dacă proba studiată este monocristalină, stratul de substanță etalon va fi policristalin, obținîndu-se astfel o imagine de difracție formată din spoturi, corespunzătoare probei monocristaline, peste care se suprapun inelele de difracție corespunzătoare substanței etalon policristalină. Dacă proba studiată este policristalină, atunci pe această probă se depune un strat monocristalin de substanță etalon. În cazul cînd nu se poate depune pe probă un strat monocristalin de substanță etalon, se depune acest strat monocristalin pe un alt suport, de exemplu monocristal de sare-gemă care apoi se dizolvă în apă.

4.2.3.2. INDEXAREA ELECTRONOGRAMELOR PROBELOR MONOCRISTALINE

Potrivit legii lui Friedel (4.39), electronograma unei probe monocristaline este formată din perechi de spoturi HKL și $\bar{H}\bar{K}\bar{L}$ de aceeași intensitate și dispuse simetric față de spotul central. Măsurînd distanța $D = 2R$ dintre două spoturi simetrice și folosind relația (4.86) sau calibrarea cu o substanță etalon, se poate determina distanța d dintre planele atomice care au dat naștere la aceste spoturi.

a. *Indexarea electronogramei unei substanțe cu structură cunoscută* folosește relația care există între distanța interplanară d_{hkl}, parametrii celulei elementare a, b, c și indicii Miller (hkl) (tabelul 4.3). Să presupunem că avem de indexat imaginea de difracție electronică obținută pe o probă monocristalină cu structură c.v.c. și avînd constanta de rețea egală cu a (fig. 4.75 a). Notînd cu O spotul central, atașăm la imaginea de difracție un sistem de coordonate xOy cu axele Ox și Oy după două direcții care unesc spotul central O cu două spoturi, cele mai apropiate de O (axele Ox și Oy pot fi și perpendiculare). Fie R_i distanțele măsurate dintre spotul central și spoturile vecine (în ordinea depărtării lor de spotul central), iar d_i distanțele interatomice corespunzătoare. Cunoscînd constanta de rețea a, se calculează sumele $s_i = (H^2+K^2+L^2)_i = a^2/d_i^2$ și fie $s_1 = 2$ pentru spoturile A_1, A_2, A_3, A_4, $s_2=4$ pentru spoturile A_5, A_6, A_7, A_8 etc. Rezultă că spoturile A_1, A_2, A_3, A_4 au doi indici ± 1, celălalt fiind egal cu zero, spoturile A_5, A_6, A_7, A_8 au un indice ± 2 ceilalți doi fiind egali cu zero etc. Între indicii a trei spoturi necoliniari A_{i_1}, A_{i_2}, A_{i_3}, care formează un paralelogram, există relația

$$(HKL)_{i_1} + (HKL)_{i_2} = (HKL)_{i_3}. \tag{4.87}$$

Să admitem că spotul A_1 are indicii 110. În acest caz, potrivit relației (4.87) — scrisă pentru spoturile A_1, A_2, A_6, spotul A_6 nu poate avea decît

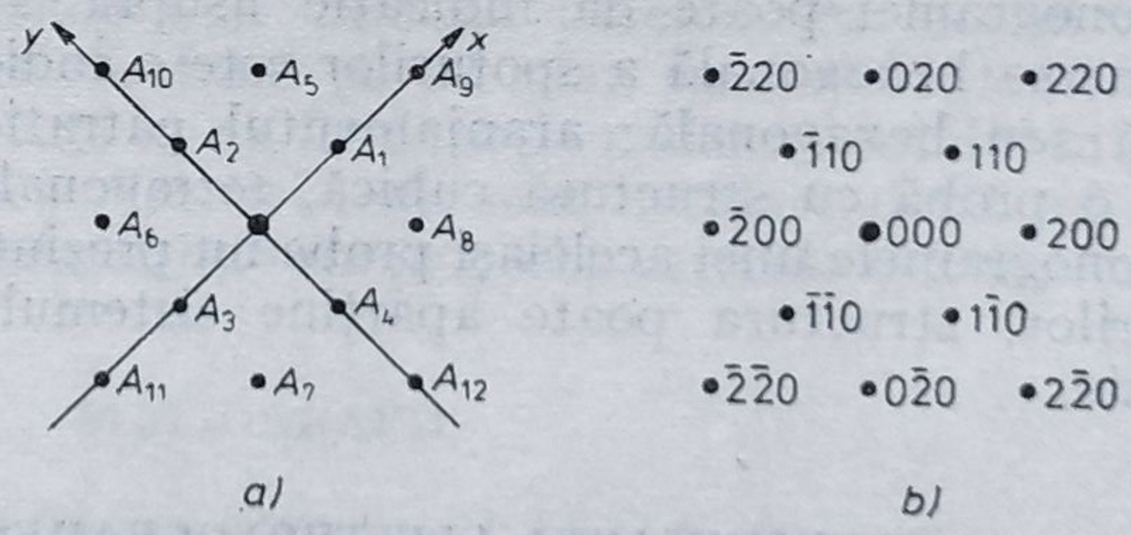


Fig. 4.75. — Schema figurii de difracție după direcția [001] a structurii c.v.c.: *a* — înainte de indexare; *b* — după indexare.

indicii 200 sau 020. Dacă spotul A_6 are indicii 020 atunci spotul A_2 are indicii $\bar{1}10$ etc. În continuare indexarea este simplă, avînd în vedere valorile posibile pentru indicii HKL în cazul structurii c.v.c. și simetria spoturilor în raport cu spotul central (fig. 4.75*b*).

Indexarea efectuată astfel se verifică cu ajutorul unghiurilor $A_iOA_j=\Phi_{ij}$ ale căror valori măsurate pe electronogramă trebuie să coincidă cu cele calculate cu ajutorul relațiilor ce definesc unghiul dintre două plane $(HKL)_i$ și $(HKL)_j$; pentru sistemul cubic

$$\cos\ \Phi_{ij} = \frac{H_iH_j + K_iK_j + L_iL_j}{\sqrt{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)(H_j^2 + K_j^2 + L_j^2)}}. \qquad (4.88)$$

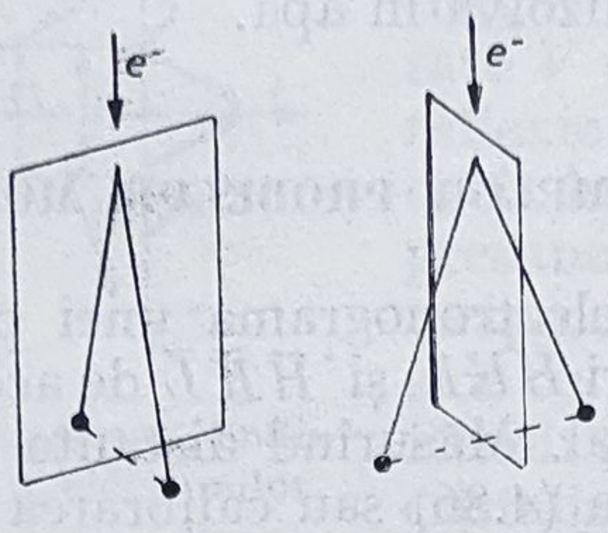


Fig. 4.76. — Obținerea perechilor de spoturi prin reflexia electronilor pe cele două fețe ale planelor cristaline.

În exemplul din figura 4.75 toate spoturile au indicele L egal cu zero, ceea ce arată că planele cristaline care dau naștere la aceste spoturi sînt paralele cu axa Oz. Pentru a se produce difracția pe toate aceste plane trebuie ca fasciculul incident de electroni să facă cu planele un unghi mai mic de 1° sau 2°; se consideră astfel că fasciculul incident este orientat după axa Oz, adică are direcția [001]. Considerînd fiecare din planele individuale care dau naștere la spoturile A_1, A_2, A_3, A_4 (fig. 4.75 *a*), reprezentate în figura 4.76, electronii vor fi difractați aît pe „fața" cît și pe „spatele" fiecărui plan. De aici reiese clar că direcția fasciculului incident este paralelă cu axa de zonă a planelor care dau naștere la spoturi de difracție. În cazul general, cunoscînd indicii a două spoturi de difracție $(HKL)_1$ și $(HKL)_2$, indicii axei de zonă $[uvw]$ (și prin urmare direcția fasciculului incident) sînt dați de:

$$u=K_1L_2-K_2L_1,\ v=L_1H_2-L_2H_1,\ w=H_1K_2-H_2K_1. \qquad (4.89)$$

b. *Indexarea imaginii de difracție a unei probe cu structură necunoscută* este o operație mult mai complexă. O metodă ar fi stabilirea structurii cristaline prin concordanța între valorile obținute experimental pentru distanțele interplanare d_i și unghiurile Φ_{ij}, cu valorile calculate din relațiile corespunzătoare diferitelor structuri cristaline. Acest procedeu poate fi simplificat dacă dispunem de cîteva electronograme cu diferite axe de zonă pentru aceeași porțiune a ariei probei, ceea ce se realizează prin înclinarea probei. În plus, simetria electronogramei poate da indicație asupra structurii probei. De exemplu, dispunerea hexagonală a spoturilor este o indicație că proba are o structură cubică sau hexagonală; aranjamentul pătratic al spoturilor poate proveni de la o probă cu structură cubică, tetragonală sau ortorombică; dacă toate electronogramele unei aceleiași probe nu prezintă nici o simetrie în dispunerea spoturilor, structura poate aparține sistemului monoclinic sau sistemului triclinic.

4.2.3.3. INTERPRETAREA ELECTRONOGRAMELOR PROBELOR POLICRISTALINE

Dacă se cunoaște sistemul cristalin la care aparține proba, atunci interpretarea electronogramei constă în măsurarea diametrelor $D=2R$ ale inelelor de difracție, calculul distanțelor interplanare d folosind relația (4.86) sau

calibrarea, și compararea distanțelor d cu cele din tabele. Dacă nu se cunoaște sistemul cristalin la care aparține proba atunci, după calculul distanțelor interplanare d, indexarea se face cu ajutorul tabelelor ASTM, stabilindu-se astfel identitatea probei și structura cristalină.

4.2.4. APLICAȚIILE ANALIZEI PRIN DIFRACȚIA DE ELECTRONI

Principalele informații care pot fi obținute dintr-o electronogramă a unui monocristal, sînt:

a) orientarea planelor de atomi sau molecule în raport cu direcția fasciculului incident de electroni și cu imaginea probei;

b) orientarea planelor de atomi sau molecule, unele în raport cu altele, adică structura ariei studiate a probei;

c) determinarea distanțelor interplanare d, ceea ce permite determinarea compoziției chimice a ariei studiate a probei.

Determinări de orientare. În studiul metalelor sîntem interesați în cunoașterea raporturilor de orientare dintre: două incluziuni cristaline aflate într-o matrice amorfă; doi grăunți cristalini adiacenți, dintr-o probă policristalină, separați printr-o limită de grăunte sau o limită de maclă; un precipitat sau o incluziune cristalină și matricea cristalină.

Informațiile privind raporturile de orientare se obțin din electronogramele individuale ale celor două arii separate ale probei (în cazul cînd este posibil). Aceste electronograme se indexează și se determină axele de zonă. Relația de orientare între cele două arii este definită prin paralelismul celor două axe de zonă și prin paralelismul unor direcții din planele celor două electronograme.

În cazul cînd nu este posibilă obținerea de electronograme individuale pentru fiecare cristal, relația de orientare se determină cu ajutorul liniilor Kikuchi. (Aceste linii se formează pe fondul electronogramei, alături de spoturile de difracție, în cazul în care proba monocristalină nu este prea subțire).

Uneori este necesară determinarea direcției în care a avut loc un fenomen oarecare într-o probă cristalină (formarea unei dislocații sau a unui defect de împachetare, muchia unui cristalit izolat pe suportul unei pături subțiri, limitarea sau discontinuitatea unui cristal biologic etc.). Aceasta se poate realiza cu ajutorul unei micrografii electronice și a unei electronograme pentru aria probei care conține efectul considerat. După indexarea imaginii de difracție, se caută în electronogramă direcția paralelă cu efectul studiat; această direcție este proiecția efectului pe un plan normal la fasciculul de electroni. Deoarece aceasta poate să nu fie direcția reală a efectului în rețeaua cristalină, pentru determinarea direcției reale sînt necesare două micrografii electronice și două electronograme obținute pe proba rotită la diferite unghiuri.

BIBLIOGRAFIE

1. Andrews, K.W., *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, London, 1971.
2. Beeston, B.E.P., Horne, R.W., Markham, R., *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*, p. II, în *Practical Methods in Electron Microscopy*, ed. by Glauert, A. M. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972,
3. * * * *Handbuch der Physik*, Band XXXII, ed. S. Flügge, Springer Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1957.

4. Pinsker, Z. G., *Electron Diffraction*, Butterworth, London, 1953.
5. Pop, I., Niculescu, V., *Structura corpului solid. Metode fizice de studiu*, Edit. Academiei, București, 1971.
6. Thomas, G., *Transmission Electron Microscopy of Metals*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.
7. Vainshtein, B.K., *Structure Analysis by Electron Diffraction*, Pergamon Press, London, 1964.

4.3. DIFRACȚIA NEUTRONILOR

4.3.1. PRODUCEREA DIFRACȚIEI NEUTRONILOR

Fenomenul de difracție a neutronilor pe structurile cristaline se datorește naturii lor ondulatorii. Pentru studiile de difracție se folosesc numai neutroni termici, cu energii $E \leqslant 1$ eV și pentru care lungimea de undă de Broglie este

$$\lambda = h/\sqrt{2mE} = 2{,}86/\sqrt{E}\ [\text{Å}], \tag{4.90}$$

în care E este energia cinetică a neutronului, exprimată în eV. La energii $E \leqslant 1$ eV, lungimea de undă de Broglie este comparabilă cu dimensiunile atomilor și prin urmare, cu ajutorul acestor neutroni termici se poate studia distribuția atomilor în structura cristalină.

Neutronii termici pentru studii structurale se obțin prin micșorarea energiei neutronilor din reactor, ca rezultat al ciocnirilor succesive cu atomii substanțelor moderatoare (grafit sau apă grea); la ieșirea din reactor acești neutroni termici încetiniți tind la un echilibru termic, distribuția lor după energii fiind descrisă de distribuția Maxwell. Fasciculul de neutroni se monocromatizează cu ajutorul unui cristal, obținîndu-se un fascicul de neutroni cu lungimea de undă cuprinsă într-un interval $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ cu lărgimea $\Delta\lambda$ de aproximativ 0,15 Å. Datorită lărgimii mari a acestui interval de lungimi de undă în comparație cu lărgimea liniilor caracteristice de raze X (pentru care $\Delta\lambda \approx 10^{-3}$Å), difracția de neutroni nu poate fi utilizată la determinarea cu precizie a parametrilor structurii cristaline.

Împrăștierea coerentă a neutronilor pe atomi este determinată de două tipuri de interacțiuni: interacțiunea dintre neutroni și nucleele atomice: interacțiunea dintre momentul magnetic al neutronului și momentul magnetic al atomului.

Acestor două tipuri de interacțiuni le corespund amplitudinea împrăștierii nucleare și amplitudinea împrăștierii magnetice.

4.3.1.1. AMPLITUDINEA ÎMPRĂȘTIERII NUCLEARE

În mecanica cuantică, neutronului liber i se asociază o undă plană $e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}$. Ca rezultat al interacțiunii neutronului cu nucleul unui atom izolat, acest neutron este împrăștiat, fiindu-i asociată acum o undă sferică $(f(\theta)/r)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$, cu cu $f(\theta)$ amplitudinea de împrăștiere, dependentă de unghiul de împrăștiere θ. Funcția de undă rezultantă, asociată neutronului împrăștiat, poate fi reprezentată ca o suprapunere a undei plane și a undei sferice, adică

$$\psi = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + (f(\theta)/r)\ e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{4.91}$$

În general, amplitudinea de împrăștiere f depinde de energia neutronului și pentru a caracteriza proprietatea nucleului atomic de a împrăștia neutronii termici se folosește lungimea de împrăștiere, a, definită astfel

$$a = -\lim_{k\to 0} f = -f_0. \tag{4.92}$$

Pentru neutronii termici încetiniți, cu energia mai mică de 1 eV, are loc numai o împrăștiere izotropă s (numărul cuantic orbital l al neutronului împrăștiat ia valoarea zero), astfel că se poate considera $f \approx$ const. Dacă se iau în considerare și efectele împrăștierii rezonante, amplitudinea de împrăștiere este rezultatul suprapunerii împrăștierii potențiale și a împrăștierii rezonante, adică

$$f = f_{\text{pot}} + f_{\text{rez}} \approx -r_0 + \Gamma_n/2kE_0, \tag{4.93}$$

în care r_0 este raza de acțiune a forțelor nucleare, Γ_n — lărgimea nivelului excitat al neutronului, iar E_0 — energia de rezonanță. Deoarece $\Gamma_n \sim k$, din (4.93) se observă că amplitudinea de împrăștiere f nu depinde practic de energia neutronului, f putînd lua atît valori pozitive cît și valori negative.

În cazul împrăștierii neutronilor pe nucleul atomului legat în structura cristalină, amplitudinea împrăștierii nucleare se notează cu b și este legată de amplitudinea împrăștierii nucleare f, pentru atomul izolat, prin relația

$$b_n = f(A+1)/A, \tag{4.94}$$

în care A este numărul de masă al atomului împrăștietor.

Relațiile de mai sus au fost scrise pentru un nucleu care are spinul egal cu zero. Dacă nucleul are spinul I, interacțiunea neutron-nucleu determină apariția a două stări cu spinii $I + 1/2$ și $I - 1/2$, probabilitatea fiecărei stări fiind $W_+ = (I+1)/(2I+1)$ și respectiv $W_- = I/(2I+1)$. Împrăștierea coerentă a neutronilor termici de către nucleele legate și care au spinul nuclear I este descrisă de amplitudinea de împrăștiere nucleară b_n, definită astfel

$$b_n = W_+ b_n^{(+)} + W_- b_n^{(-)}. \tag{4.95}$$

Pentru un element natural, care este în general un amestec de izotopi naturali, se poate defini o amplitudine de împrăștiere coerentă specifică „atomului mediu"

$$\bar{b}_n = \sum_j c_j b_n^{(j)}, \tag{4.96}$$

c_j fiind concentrația izotopului j, iar $b_n^{(j)}$ — amplitudinea de împrăștiere nucleară a izotopului j.

Studiul împrăștierii neutronului pe atom se face de obicei în sistemul centrului de masă și mărimea fizică care caracterizează împrăștierea neutronilor de către nuclee și care nu depinde de sistemul de coordonate ales este secțiunea eficace totală de împrăștiere definită prin raportul dintre fluxul neutronilor împrăștiați și fluxul neutronilor incidenți. Adesea se folosește secțiunea eficace diferențială de împrăștiere care reprezintă probabilitatea ca un neutron să fie împrăștiat de către atom în unghiul solid $(\Omega, \Omega + d\Omega)$. Împrăștierea neutronilor termici pe nuclee fiind izotropă, pentru caracterizarea procesului de împrăștiere se folosește secțiunea eficace totală de împrăștiere

$$\sigma_s = 4\pi(W_+ |b_n^{(+)}|^2 + W_- |b_n^{(-)}|^2). \tag{4.97}$$

Această secțiune eficace totală de împrăștiere reprezintă atît împrăștierea coerentă cît și împrăștierea incoerentă, adică

$$\sigma_s = \sigma_{\text{coerent}} + \sigma_{\text{incoerent}},$$

cu:

$$\sigma_{\text{coerent}} = 4\pi |W_+ b_n^{(+)} + W_- b_n^{(-)}|^2, \tag{4.98}$$
$$\sigma_{\text{incoerent}} = 4\pi W_+ W_- |b_n^{(+)} - b_n^{(-)}|^2$$

4.3.1.2. AMPLITUDINEA ÎMPRĂȘTIERII MAGNETICE

Neutronul, avînd un moment magnetic propriu, va interacționa magnetic cu atomii sau ionii care au un moment magnetic diferit de zero. Ca rezultat al acestei interacțiuni are loc o împrăștiere suplimentară, numită împrăștiere magnetică a neutronilor. Această împrăștiere magnetică depinde de vectorul de împrăștiere $\boldsymbol{\varkappa} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0$ și de orientarea spinului neutronului $\mathbf{s}$ în raport cu spinul atomului $\boldsymbol{S}$; de aceea, pentru caracterizarea procesului de împrăștiere se folosește secțiunea diferențială de împrăștiere. Halpern și Johnson au arătat că secțiunea diferențială de împrăștiere coerentă a neutronilor pe atomii unui feromagnet are expresia

$$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega \sim b_n^2 + 2b_n b_m \boldsymbol{\lambda}\cdot\boldsymbol{q}/q + b_m^2, \tag{4.99}$$

în care b_n și b_m reprezintă amplitudinile de împrăștiere coerentă nucleară, și respectiv magnetică, $\boldsymbol{\lambda}$ este versorul polarizării neutronilor incidenți, iar $\boldsymbol{q}$ este vectorul interacțiunii magnetice

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{m}) - \boldsymbol{m}, \tag{4.100}$$

cu $\boldsymbol{e} = \boldsymbol{\varkappa}/\varkappa$ (versorul de împrăștiere) și $\boldsymbol{m}$-versorul direcției magnetizării spontane (fig. 4.77). Amplitudinea împrăștierii magnetice b_m este dată de

$$b_m = (e^2/mc^2)\ \gamma S f(\boldsymbol{\varkappa})\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\lambda}. \tag{4.101}$$

În această expresie e^2/mc^2 reprezintă raza electromagnetică a electronului, $\gamma = -1{,}913$ este momentul magnetic al neutronului, în magnetoni nucleari, iar $f(\varkappa)$ este factorul de formă magnetic al atomului. Acest factor de formă magnetic al atomului apare datorită distribuției în volum a electronilor care determină momentul magnetic al atomului. El este analogul factorului atomic de împrăștiere a razelor X.

În cazul general, amplitudinea împrăștierii magnetice b_m depinde într-un mod mult mai complicat de unghiul de împrăștiere și de lungimea de undă. Expresia amplitudinii împrăștierii magnetice se simplifică mult dacă neutronii

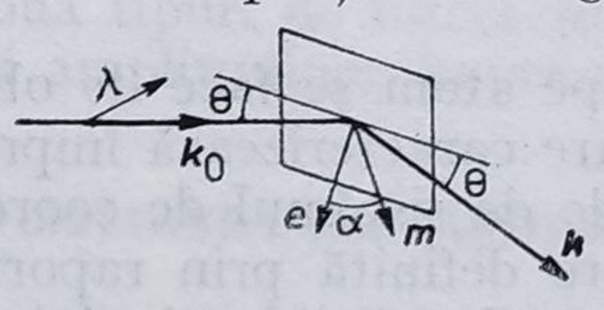


Fig 4.77. — Împrăștierea magnetică a neutronilor.

incidenți sînt nepolarizați. Mediind după cele două stări de spin ale neutronului, termenul $\boldsymbol{\lambda}\cdot\boldsymbol{q}/q$ ia valoarea zero și

$$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega \sim b_n^2 + b_m^2,$$

ceea ce arată că între împrăștierea nucleară și împrăștierea magnetică nu există interferență, astfel că intensitățile împrăștierilor magnetice și nucleare se adună, producînd creșterea intensității maximelor de difracție.

Dacă fasciculul incident de neutroni este polarizat, atunci celor două stări de polarizare a neutronilor le corespund valorile ± 1 pentru $\lambda \cdot q/q$, secțiunii diferențiale de împrăștiere (4.99) îi corespund două expresii: $(b_n + b_m)^2$ sau $(b_n - b_m)^2$, iar amplitudinea totală a împrăștierii ia valorile $b_n + b_m$ sau $b_n - b_m$.

Pentru materialele paramagnetice (la care nu există o corelație între direcțiile momentelor magnetice ale atomilor adiacenți) împrăștierea magnetică a neutronilor este în întregime incoerentă.

Importanța împrăștierii magnetice coerente a neutronilor, în experiențele de difracție pe substanțele cu structură magnetică ordonată, reiese din compararea valorilor estimative pentru cele două tipuri de amplitudini de împrăștiere: nucleară și magnetică; s-a găsit $b_n \approx 5 \cdot 10^{-13}$ cm și $b_m \approx 3 \cdot 10^{-13}$cm. Aceasta înseamnă că liniile suprastructurii magnetice au o intensitate apropiată de intensitatea liniilor fundamentale, ceea ce permite determinarea structurilor magnetice.

4.3.1.3. AMPLITUDINEA DE STRUCTURĂ

Împrăștierea coerentă a neutronilor de către toți atomii care aparțin unei celule elementare este caracterizată de amplitudinea de structură a împrăștierii nucleare

$$F_n = \sum_j b_n^{(j)} \, e^{2\pi i (Hx_j + Ky_j + Lz_j)}, \qquad (4.102)$$

și de amplitudinea de structură a împrăștierii magnetice

$$F_m = \sum_j b_m^{(j)} \, e^{2\pi i (Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \qquad (4.103)$$

sumarea extinzîndu-se asupra tuturor atomilor care aparțin celulei elementare.

Efectele împrăștierii magnetice coerente a neutronilor ies în evidență la difracția pe substanțele cu structură magnetică ordonată. În acest caz amplitudinea de structură pentru împrăștierea neutronilor polarizați de către atomii celulei elementare este egală cu

$$F = F_n \pm F_m,$$

iar în cazul împrăștierii neutronilor nepolarizați

$$|F|^2 = |F_n|^2 + |F_m|^2$$

4.3.1.4. COMPARAȚIE CU DIFRACȚIA RAZELOR X

Difracția neutronilor termici este foarte asemănătoare cu difracția razelor X, astfel că o mare parte din teoria difracției razelor X se aplică direct la difracția neutronilor (condițiile de difracție, calculul intensității maximelor de difracție, formarea imaginii de difracție etc.). Totuși între aceste două tehnici de difracție există și deosebiri importante.

1. În materialele nemagnetice, neutronii sînt împrăștiați ca rezultat al interacțiunii cu nucleele atomilor ceea ce face ca amplitudinea împrăștierii neutronilor să difere de amplitudinea împrăștierii razelor X. Datorită simetriei

sferice a împrăștierii nucleare a neutronilor, b_n nu depinde de unghiul de împrăștiere în timp ce amplitudinea de împrăștiere atomică a razelor X depinde puetrnic de unghiul θ. Amplitudinea împrăștierii nucleare a neutronilor este diferită pentru diferiți izotopi ai aceluiași element, ceea ce permite distingerea lor prin difracție de neutroni. De asemenea, împrăștierea neutronilor de către elementele vecine în sistemul periodic fiind diferită și sesizabilă dă posibilitatea determinării distribuției acestor atomi în celula elementară.

2. Prin difracția neutronilor se pot studia compușii care conțin hidrogen (compuși organici, anorganici, probe biologice, hidruri ale metalelor etc.), densitatea de electroni în molecule, textura materialelor, defectele structurii cristaline ș. a.

3. Difracția neutronilor este singura metodă pentru determinarea structurilor magnetice.

4.3.2. TEHNICI EXPERIMENTALE ÎN DIFRACȚIA DE NEUTRONI

4.3.2.1. DIFRACTOMETRE DE NEUTRONI

Pentru studiile de analiză structurală prin difracție de neutroni, sursa de neutroni folosită astăzi este reactorul nuclear. Din regiunea centrală a reactorului neutronii ajung în spațiul de experiență străbătînd canalul practicat în peretele reactorului, care joacă și rol de colimator. Difractometrul de neutroni, folosit în studiul substanțelor policristaline, este compus din sistemul monocromator, goniometrul cu proba și sistemul de detecție și înregistrare a fasciculului difractat. Sistemul monocromator este format dintr-un colimator așezat în calea fasciculului de neutroni care ies din reactor, cristalul monocromator și un al doilea colimator așezat pe direcția fasciculului monocromatic obținut prin reflexie Bragg. Analog difractometrelor de raze X, pentru micșorarea fondului se poate folosi al doilea cristal monocromator așezat în fața detectorului, în calea fasciculului difractat. Schema unui astfel de difractometru, numit difractometru cu trei axe, este arătată în figura 4.78.

Pentru studiul probelor monocristaline există difractometre cu patru cercuri care lucrează cu radiație monocromatică (analog difractometrului de raze X pentru monocristale), precum și difractometre cu monocristal staționar la care imaginea de difracție se obține prin metoda Laue, înregistrarea făcîndu-se pe placă fotografică cu convertor de iridiu sau cu mai mulți detectori mobili, dispuși pe partea interioară a unei calote sferice.

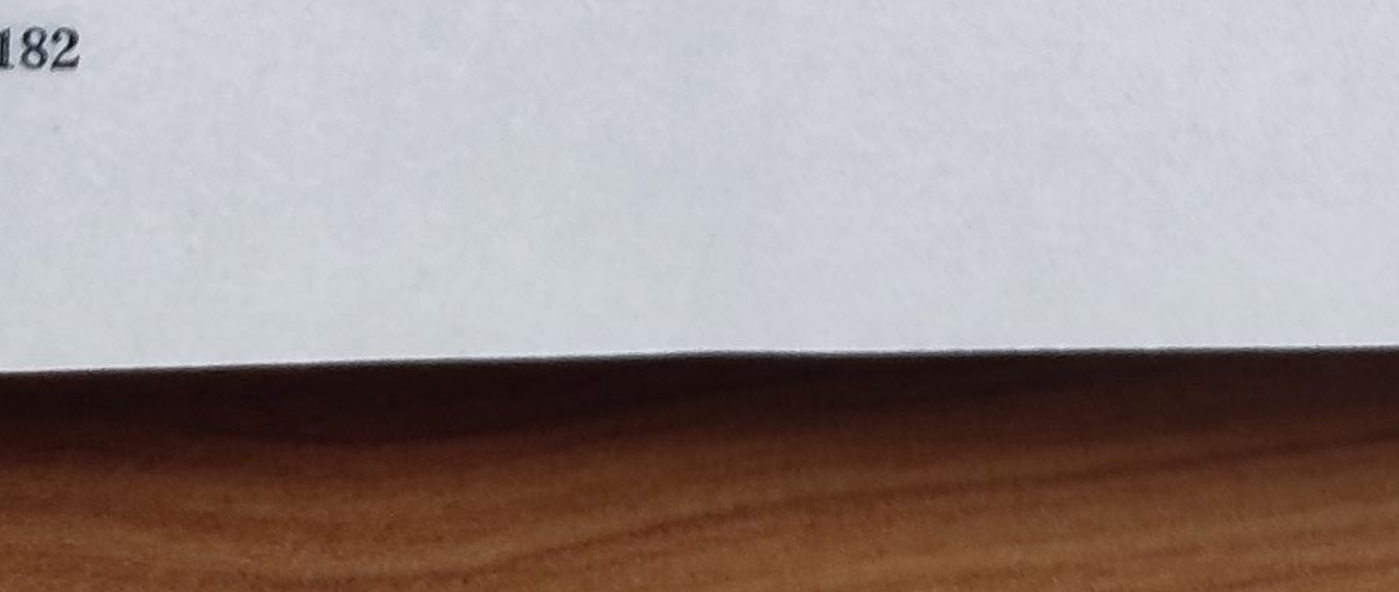


Fig. 4.78. — Schema unui difractometru de neutroni triaxial: K_0 — canal colimator de ieșire a neutronilor din reactor; M — cristal monocromator; O_1 — axa cristalului monocromator; O_2 — axa probei; O_3 — axa cristalului analizor A; D-detector; K_1, K_2 — colimatoare.

Difractometrele de neutroni pentru studiul structurii magnetice sînt prevăzute cu solenoizi supraconductori, difracția neutronilor avînd loc pe probe cu structură orientată a momentelor magnetice.

4.3.2.2. METODE EXPERIMENTALE ÎN DIFRACȚIA DE NEUTRONI

În principiu, tehnica experimentală pentru obținerea imaginii de difracție a unei probe, prin difracția neutronilor, nu diferă de cea a razelor X. Astfel, pentru studiul monocristalelor se folosesc metoda Laue, metoda cristalului rotitor, iar pentru studiul probelor policristaline se folosește metoda difractometrică a pulberilor. Deosebirea fundamentală între difracția neutronilor și difracția razelor X este legată de absorbția în probă a celor două tipuri de radiații: pentru majoritatea substanțelor, coeficientul de absorbție a neutronilor este de cîteva mii de ori mai mic decît pentru razele X. Pe lîngă aceasta, secțiunea transversală de împrăștiere a neutronilor de către atomi este de 10—100 ori mai mică decît pentru razele X. De aceea probele destinate cercetărilor prin difracție de neutroni trebuie să aibă grosimea de cîțiva milimetri (în metoda pulberilor, proba este sub forma unor bastonașe cu dimensiuni de ordinul milimetrilor).

4.3.3. STUDIUL STRUCTURILOR MAGNETICE

4.3.3.1. STRUCTURI MAGNETICE

Prin structură magnetică a unei substanțe se înțelege orientarea reciprocă — în cristal — a momentelor magnetice ale atomilor și orientarea lor globală în raport cu axele cristalografice. Structura magnetică a substanțelor care prezintă o ordonare magnetică a momentelor magnetice atomice, determină principalele proprietăți magnetice ale substanței considerată. Ca urmare, informații privind structura magnetică pot fi obținute indirect, din studiul proprietăților magnetice, mecanice, termice etc. Difracția de neutroni este singura metodă directă de stabilire a structurii magnetice; ea a descoperit uimitoarea lume a simetriei magnetice, care se arată a fi mult mai complexă decît ne-am fi așteptat.

Structurile magnetice pot fi clasificate în: structuri magnetice coliniare, structuri magnetice necoliniare și structuri magnetice spirale (elicoidale).

Structurile magnetice coliniare cuprind următoarele tipuri de ordonare a momentelor magnetice; feromagnetică, antiferomagnetică și ferimagnetică. Aceste structuri magnetice se caracterizează prin orientarea paralelă sau antiparalelă a momentelor magnetice în lungul unei singure direcții din cristal.

Structurile magnetice necoliniare pot fi structuri poligonale coplanare, structuri poligonale necoplanare și structuri de tip feromagnetism slab.

Structurile magnetice coliniare și structurile magnetice necoliniare pot fi descrise cu ajutorul celulei magnetice elementare, prin a cărei repetare periodică după trei direcții necoplanare se generează întregul cristal magnetic. În funcție de echivalența sau neechivalența din punct de vedere magnetic a atomilor, celula elementară magnetică poate să coincidă cu celula elementară cristalină (fig. 4.79 *a*) sau este multiplu întreg al celulei cristaline (fig. 4.79 *b*). Se spune că aceste structuri magnetice au celula elementară magnetică comensurabilă cu celula elementară cristalină.

Structurile magnetice spirale (elicoidale) sînt de tip spirală simplă (SS), spirală feromagnetică (FS), spirală complicată (CS), undă de spin longitudinală (LSW) și undă de spin transversală (TSW). Aceste structuri magnetice spirale au celulă elementară magnetică incomensurabilă cu celula elementară cristalină.

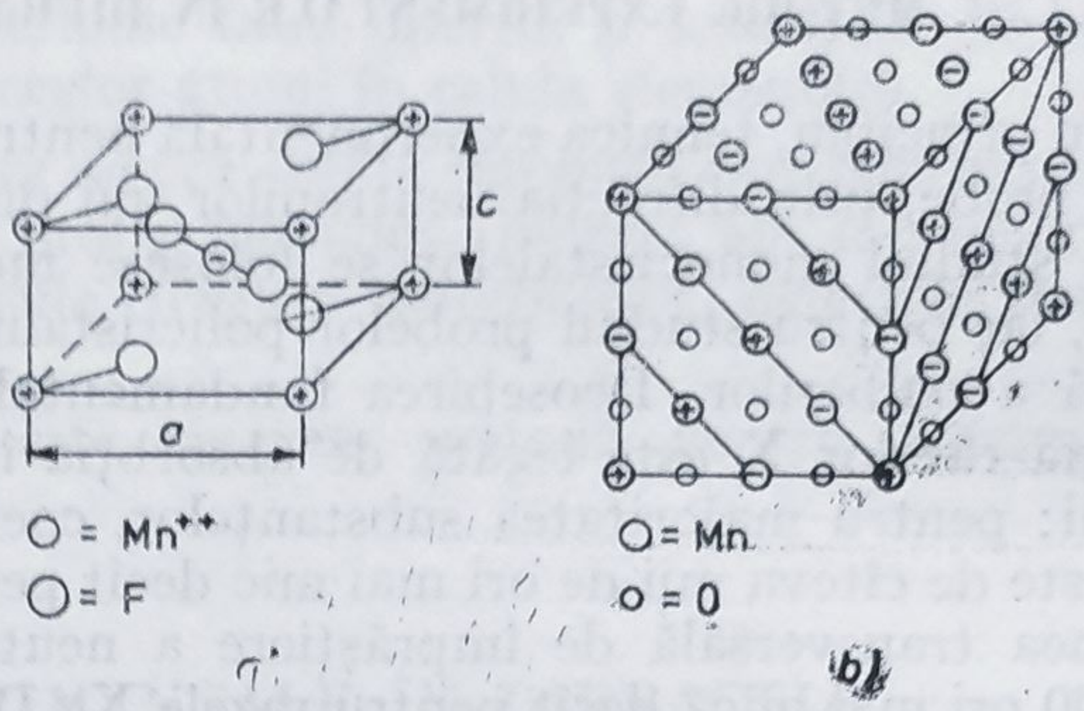


Fig. 4.79. — Celula elementară magnetică are aceleași dimensiuni cu celula elementară cristalină (*a*). Celula elementară magnetică este de 8 ori mai mare decît celula elementară cristalină (*b*).

4.3.3.2. DETERMINAREA STRUCTURILOR MAGNETICE PRIN DIFRACȚIE DE NEUTRONI

Existența unei dispuneri ordonate a momentelor magnetice într-o structură magnetică, studiată prin difracție de neutroni, duce la apariția unor maxime de difracție suplimentare, ca rezultat al împrăștierii magnetice a neutronilor. Simetria structurii magnetice duce la absența sistematică (extincția) a unei serii de maxime maganetice, ca urmare a egalității cu zero a amplitudinii de structură F_m.

La substanțele feromagnetice, cu structură coliniară, celula elementară magnetică coincide cu celula elementară cristalină, astfel că pe neutronogramă nu apar maxime suplimentare. Intensitatea maximelor de difracție se compune din intensitățile de împrăștiere nucleară și magnetică. Un tablou analog de difracție se obține și la antiferomagneticii sau ferimagneticii cu structură mai complicată și la care cele două tipuri de celule elementare, cristalină și magnetică, coincid. Stabilirea prezenței ordonării magnetice în aceste probe este posibilă după analiza cantitativă a intensității maximelor de difracție obținute la diferite temperaturi sau prin uzilizarea neutronilor polarizați.

Deosebirea între celulele elementare magnetică și cristalină și scăderea simetriei structurii magnetice în raport cu cea cristalină duc la apariția maximelor suplimentare de împrăștiere magnetică. Astfel, la apariția ordinii antiferomagnetice în structura c.v.c., pe lîngă maximele de difracție datorită împrăștierii nucleare (pentru care $H+K+L=2n$) apar și maximele de difracție datorită împrăștierii magnetice, pentru care $H+K+L=2n+1$.

Pentru stabilirea structurii magnetice, după operația de indexare este necesară determinarea orientării momentelor magnetice. Potrivit relațiilor (4.100), (4.101), amplitudinea împrăștierii magnetice b_m depinde de orientarea reciprocă a momentelor magnetice și a vectorului de împrăștiere (prin intermediul vectorului q). Aceasta arată că intensitatea maximului de difracție, produs prin împrăștierea magnetică, depinde de orientarea momentelor magnetice în celula elementară. De exemplu, dacă momentele magnetice ale unui monocristal monodomenic se află în planul de difracție ($\boldsymbol{e} \perp \boldsymbol{m}$), atunci, din relația (4.100), $q^2=1$ astfel că reflexia magnetică va avea intensitatea maximă. Dimpotrivă, dacă momentele magnetice sînt perpendiculare pe planul de difracție ($\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{m}$), atunci $q^2=0$, adică reflexia magnetică va lipsi.

În cazul monocristalelor cu structură de domenii magnetice și pentru policristale, problema se complică mult și uneori se pot obține numai rezultate limitate. Pentru depășirea acestei situații se folosesc două neutronograme obținute în prezența unui cîmp magnetic exterior paralel și respectiv perpendicular la vectorul de împrăștiere, adică $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{e}$ și respectiv $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{e}$. La antiferomagnetici, aplicarea cîmpului magnetic nu are influență sesizabilă asupra orientării momentelor magnetice. Prin utilizarea neutronilor polarizați și a unui sistem „flipping" care realizează inversarea periodică a polarizării λ a neutronilor, este posibilă determinarea orientării momentelor magnetice și a valorii momentului magnetic efectiv.

BIBLIOGRAFIE

1. Alexandrov, Yu. A., Sarapov, E.I., Cer, L., *Difrakționnîe metodî v neitronnoi fizike*, Energoizdat, Moskva, 1981.
2. Bacon, G.E., *Neutron Diffraction*, Third, Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
3. Bacon, G.E., *Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
4. Bally, D., Beneș, L., Mănăilă, R., *Difracția razelor X și a neutronilor*, Edit. tehnică, București, 1972.
5. * * * *Handbuch der Physik*, Band XXXII, ed. S. Flügge, Springer Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1957.
6. Izyumov, Yu.A., Ozerov, R.P., *Magnitnaya neitronografia*, Izd. Nauka, Moskva, 1966.
7. Izyumov, Yu, A., Naiș, V. E., Ozerov., R.P., *Neitronografia magnetikov*, T 2, Atomizdat, Moskva, 1981.
8. Krivoglaz, M.A., *Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum Press, New York, 1969.
9. Marshall, W., Lovesey, S.W., *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
10. Pop, I., Niculescu V., *Structura corpului solid. Metode fizice de studiu*, Edit. Academiei, București, 1971.

PARTEA A CINCEA

ALTE METODE FIZICE DE ANALIZĂ STRUCTURALĂ

5.1. SPECTROSCOPIA DIELECTRICĂ

5.1.1. NOȚIUNI GENERALE

Spectroscopia dielectrică are la bază interacțiile electrice dintre substanțe și undele electromagnetice cu frecvențele în domeniul $10^{-4} \div 10^{11}$ Hz. Descrierea acestor interacții se face cu ajutorul permitivității complexe

$$\varepsilon_c = \varepsilon' - i\varepsilon'', \tag{5.1}$$

ale cărei componente *reală* ε', denumită și *permitivitatea conservativă*, și *imaginară* ε'', denumită *permitivitatea de absorbție* sau *atenuare*, descriu modificările fazei, respectiv amplitudinii undelor electromagnetice. Experimental, în locul componentei imaginare se măsoară tangenta unghiului dintre componentele reactivă și totală ale curentului (puterii) electric prin probă (fig. 5.1 *c*), dată de raportul

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'. \tag{5.2}$$

Unghiul δ este cunoscut sub denumirea de *unghi de pierderi* întrucît creșterea lui înseamnă creșterea ponderii puterii active, disipate prin efect termic, în puterea incidentă la probă.

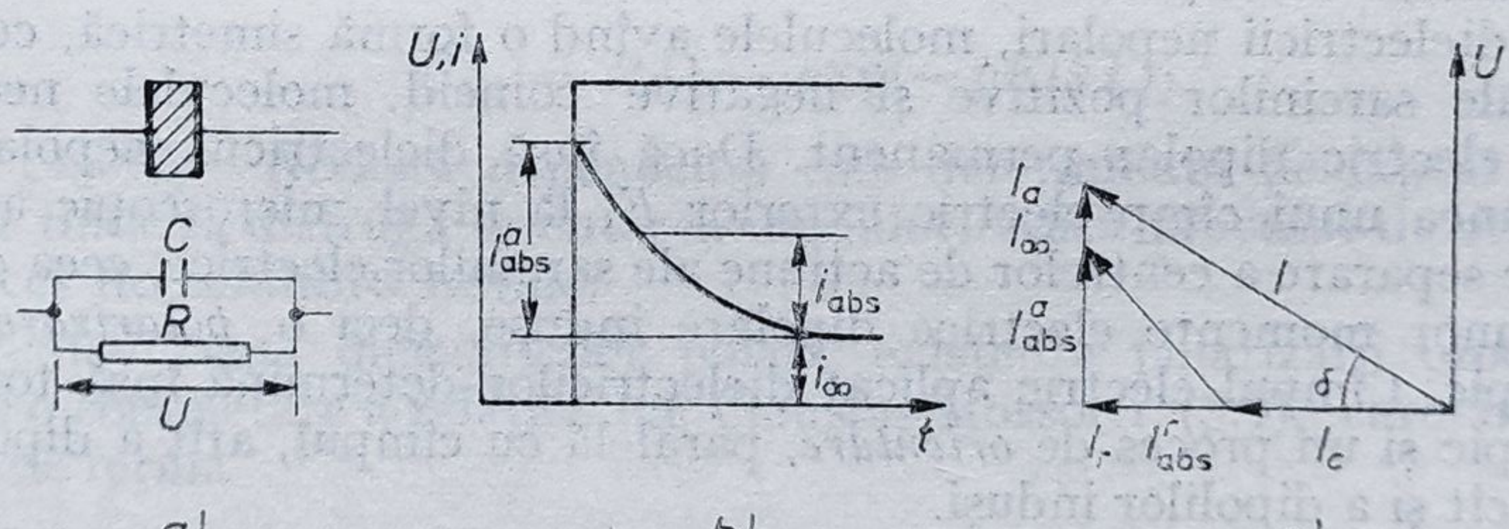


Fig. 5.1. — Schema electrică echivalentă pentru o porțiune de material dielectric (*a*), răspunsul la aplicarea unei tensiuni electrice continui(*b*) și diagrama fazorilor la aplicarea unei tensiuni alternative (*c*).

Interacțiile electrice din domeniul frecvențelor foarte joase și joase ($10^{-4} \div 10^{5}$ Hz) sînt de obicei descrise prin permitivitatea ε și conductivitatea σ, care sînt legate de componentele permitivității complexe prin relațiile:

$$\varepsilon' = \varepsilon \quad \text{și} \quad \varepsilon'' = \sigma/2\pi\nu. \tag{5.3}$$

Se impune a mai fi menționat că aceleași interacții sînt descrise în domeniul frecvențelor optice ($10^2 \div 10^{15}$ Hz) prin indicele de refracție n și coeficientul de absorbție α, care sînt legați de ε' și ε'' prin relațiile:

$$\varepsilon' = n^2(1-\alpha) \quad \text{și} \quad \varepsilon'' = 2n^2\alpha. \tag{5.4}$$

5.1.2. DEFINIREA FIZICĂ A PARAMETRILOR DIELECTRICI

Spectroscopia dielectrică este utilizată, în special, pentru caracterizarea materialelor dielectrice sau izolatoare.

Din punct de vedere electric orice porțiune de material dielectric se comportă ca un condensator de capacitate C în paralel cu o rezistență R (fig. 5.1 *a*). Se poate demonstra ușor relația

$$CR = \varepsilon\rho, \tag{5.5}$$

conform căreia produsul dintre capacitatea și rezistența de volum a unui condensator, între armăturile cărui se află un dielectric omogen, depinde numai de proprietățile lui electrice, $\varepsilon = \varepsilon'$ (permitivitatea reală) și ρ (rezistivitatea).

5.1.2.1. PERMITIVITATEA REALĂ SAU CONSERVATIVĂ

Dielectricii sînt de două tipuri: *dielectrici polari* și *dielectrici nepolari*. La dielectricii polari moleculele avînd, în general, forme asimetrice, centrele de acțiune ale sarcinilor pozitive și negative din moleculă nu coincid. O astfel de moleculă se spune că este *polară* și are un moment electric de dipol $\boldsymbol{p}$ permanent dat de relația

$$\boldsymbol{p} = q\boldsymbol{l}, \tag{5.6}$$

unde q este sacrina totală pozitivă sau negativă din moleculă iar $\boldsymbol{l}$ — distanța dintre centrele de acțiune ale celor două sarcini.

La dielectricii nepolari, moleculele avînd o formă simetrică, centrele de acțiune ale sarcinilor pozitive și negative coincid, moleculele neavînd un moment electric dipolar permanent. Dacă însă dielectricul nepolar se află sub acțiunea unui cîmp electric exterior E, la nivel microscopic are loc un proces de separare a centrelor de acțiune ale sarcinilor electrice, ceea ce duce la crearea unor momente electrice dipolare induse, deci o *polarizare* la nivel microscopic. Cîmpul electric aplicat dielectricilor determină însă tot la nivel microscopic și un proces de *orientare*, paralelă cu cîmpul, atît a dipolilor permanenți cît și a dipolilor induși.

Aceste fenomene conduc la *polarizarea macroscopică* a dielectricilor. Polarizarea, ca mărime fizică, se definește prin *vectorul polarizație* $\boldsymbol{P}$, sau *intensitatea de polarizare*, prin relația

$$\boldsymbol{P} = N\boldsymbol{p} = \varepsilon_0 \varkappa \boldsymbol{E} = \chi_e E, \tag{5.7}$$

unde N este numărul de dipoli moleculari din unitatea de volum orientați paralel cu cîmpul exterior $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{p}$ reprezintă mărimea momentelor acestor dipoli moleculari, iar $\varepsilon_0 \varkappa = \chi_e$ este o constantă de proporționalitate. Coeficientul $\varkappa$, numit *susceptivitate electrică*, caracterizează mediul din punctul de vedere al gradului său de polarizare sub influența cîmpului electric.

a) *Cazul dielectricilor nepolari.* Polarizarea dielectricilor nepolari are loc numai pe seama dipolilor induși. Mărimea unui dipol indus depinde de intensitatea cîmpului electric efectiv conform relației

$$p_{\text{ind}} = \alpha E, \tag{5.8}$$

unde α este cunoscut sub denumirea de *polarizabilitate moleculară.*

Luînd în considerare și relațiile fenomenologice dintre polarizarea microscopică și cîmpul electric aplicat, se obține relația

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{N\alpha}{3} \tag{5.9}$$

cunoscută ca ecuația Clausius-Mossotti, care leagă parametrul macroscopic ε de parametrii microscopici N și α.

În dielectricii nepolari sînt importante două procese de polarizare: polarizarea electronică și polarizarea ionică.

Polarizarea electronică constă în deplasarea sub acțiunea cîmpului electric exterior a norului electronic față de nucleul atomic. Acest proces are loc în orice atom sau ion. Întrucît timpul de aliniere a dipolilor astfel induși este de ordinul a 10^{-15} secunde, excitarea acestui proces se face cu radiații ultraviolete, deci în afara domeniului spectrelor dielectrice.

Polarizarea ionică constă în deplasarea reciprocă a ionilor unei molecule heteropolare. Procesul are loc, de asemenea, în timpi foarte scurți ($10^{-12} \div 10^{-13}$s).

O caracteristică a acestor două tipuri de polarizări, numite și *polarizări de deformare,* constă în consumul mic din energia cîmpului aplicat, adică dielectricii nepolari au pierderi dielectrice mici.

b) *Cazul dielectricilor polari.* În dielectricii polari momentele electrice ale dipolilor permanenți sînt mult mai mari decît momentele electrice induse, astfel că polarizarea macroscopică provine în principal din alinierea dipolilor permanenți, adică din așa numitul proces de *polarizare dipolară.* Contribuția dipolară în polarizarea macroscopică depinde de temperatură după o relație de forma

$$P_{\text{dip}} = P_0[1 - \exp(-pE/kT)], \tag{5.10}$$

unde $P_0 = Np$. Această dependență este determinată de faptul că agitația termică tinde să distrugă orientarea dipolilor, adică procesul de orientare este un proces de echilibru termic.

Pentru cazul dielectricilor polari, existența polarizării dipolare (5.10) impune o completare a relației lui Clausius-Mossotti (5.9), care în acest caz devine de forma

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{N}{3}\left(\alpha + \frac{P^2}{3\,kT}\right), \tag{5.11}$$

unde primul termen din membrul doi provine din polarizările electronică și ionică, iar termenul al doilea din polarizarea dipolară.

Din relația (5.11) se constată în primul rînd că dielectricii polari au permitivități mai mari decît dielectricii nepolari și în al doilea rînd, determinat de faptul că polarizarea dipolară fiind un proces de relaxare, consumă din energia cîmpului electric transformînd-o în căldură, rezultă că dielectricii polari se caracterizează și prin pierderi dielectrice importante.

5.1.2.2. PIERDERILE DIELECTRICE

Energia cîmpului electric poate fi consumată într-un dielectric prin două procese: efectul termic al trecerii curentului electric prin rezistența ohmică R a acestuia și alinierea dipolilor moleculari contra acțiunii de dezorientare a agitației termice. În dielectricii ideali, unde $R = \infty$, pierderile scad cu temperatura, dar în dielectricii reali, unde rezistența paralelă are valori finite, pierderile cresc, nu numai cu temperatura ci și cu conținutul de impurități (defecte structurale, compuși diferiți etc.).

a) *Comportarea în curent continuu.* La aplicarea unei tensiuni continui, U, curentul printr-un dielectric depinde de timp conform curbei din figura 5.1 *b* și poate fi descris de funcția

$$i = i_\infty + i_{abs} = i_\infty + i^0_{abs} \exp(-t/\tau), \qquad (5.12)$$

unde primul termen i_∞ este componenta constantă, iar termenul al doilea, numit curent de absorbție, i_{abs}, scade în timp cu constanta de timp τ. Curentul de absorbție este legat de procesul de aliniere a dipolilor moleculari (permanenți sau induși), el devenind nul cînd acest proces ajunge la echilibru. Constanta de timp τ, din ecuația (5.12), se corelează cu timpul de relaxare dielectrică a probei. La întreruperea tensiunii U, orientarea dipolilor se anulează generînd în circuitul extern un curent electric invers curentului de încărcare: $i_{des} = -i_{abs}$.

Din dependența de timp a curentului i prin probă se pot deduce următorii parametrii: rezistența ohmică a probei: $R = U/i_\infty$; conductanța corespunzătoare curentului de absorbție: $G = i^0_{abs}/U$; timpul de orientare (revenire) τ.

b) *Comportarea în curent alternativ.* Cînd dielectricul este supus unui cîmp electric alternativ (sinusoidal), curentul de absorbție este, de asemenea, alternativ și poate fi separat în două componente:

$$\begin{aligned} &- \text{o componentă activă: } I^a_{abs} = UG \cdot \omega^2\tau^2/(1+\omega^2\tau^2), \\ &- \text{o componentă reactivă: } I^r_{abs} = UG \cdot \omega\tau/(1+\omega^2\tau^2). \end{aligned} \qquad (5.13)$$

În aceste condiții diagrama fazorială arată ca în figura 5.1 *c*, unde I_c este curentul pur capacitiv (curentul de deplasare) defazat cu 90° înaintea tensiunii pe condensator și avînd expresia $I_c = U\omega C_g$, unde C_g este capacitatea geometrică, care este egală cu C_∞ — capacitatea dielectricului la frecvențe foarte înalte unde efectul componentei reactive a curentului de absorbție este neglijabil, iar I_∞ este curentul rezidual de conducție, similar componentei i_∞ din curent continuu și avînd expresia $I_\infty = U/R$.

Se observă că prezența curentului de absorbție contribuie atît în componenta activă totală, care devine

$$I_a = I^a_{abs} + I_\infty = U\left(G\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{1}{R}\right), \qquad (5.14)$$

cît și în componenta reactivă, care devine

$$I_r = I^r_{abs} + I_c = U\omega\left(C_g + G\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right). \qquad (5.15)$$

Tangenta unghiului de pierderi, conform definiției, va avea expresia

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{\omega^2\tau^2\left(G + \frac{1}{R}\right) + \frac{1}{R}}{\omega[G\tau + C_g(1 + \omega^2\tau^2)]} \,. \tag{5.16}$$

5.1.3. TEORII PRIVIND NATURA DIPOLILOR ELECTRICI

Asupra naturii dipolilor electrici ce participă în procesul de polarizare al dielectricilor au fost emise mai multe teorii:

5.1.3.1. TEORIA MOLECULARĂ A LUI DEBYE-PERRIN

Această teorie, aplicabilă numai mediilor lichide, consideră că moleculele polare ale lichidului constituie dipoli care pot să se orienteze sub acțiunea unui cîmp electric alternativ. În procesul de orientare al dipolilor sub acțiunea cîmpului alternativ moleculele, care se găsesc într-o continuă mișcare browniană, suferă frecări vîscoase. În aceste condiții procesul de orientare depinde de frecvența cîmpului electric: cînd ea este foarte joasă (la limita cîmpului static $\nu = 0$) dipolii se orientează fără dificultate, absorbția ε'' este nulă și permitivitatea este ε; cînd ea este foarte ridicată (la limita $\nu = \infty$) dipolii nu pot să se orienteze și moleculele se comportă ca și cum ar fi nepolare, deci absorbția ε'' este nulă iar permitivitatea este ε_∞. Pentru o frecvență intermediară, datorită defazajului, absorbția dipolară rezultă din pierderea de energie (sub formă de căldură) legată de frecarea vîscoasă a moleculelor.

5.1.3.2. TEORIA LUI BAUER-FRÖHLICH

În cadrul acestei teorii se consideră că orice dipol electric are, chiar în absența oricărui cîmp electric, două stări de echilibru A și B. Sub acțiunea cîmpului electric dipolii nu sînt supuși unui proces de orientare ci singurul efect al cîmpului constă în a modifica probabilitatea saltului unui dipol din starea A în starea B.

5.1.3.3. TEORIA DEFECTELOR DE REȚEA

În solide dipolii electrici sînt o consecință a imperfecțiunilor rețelei cristaline. După Breckenridge dipolii rezultă din asocierea unei vacanțe de ion pozitiv și a unei vacanțe de ion negativ ce sînt vecine. Și de această dată sub acțiunea cîmpului electric apare un salt între stările A și B, dar se consideră că acest salt se produce cu ajutorul vibrațiilor rețelei. Teoria lui Breckenridge, bazîndu-se numai pe existența defectelor de natură fizică (vacanțele), a fost completată de Lidiard prin luarea în considerare și a impurităților chimice. În acest caz dipolii pot rezulta fie din asocierea unui ion de impuritate și o vacanță, de sarcină electrică de semn contrar, vecine, fie din asocierea a două defecte libere (ioni, impurități și goluri) ce au sarcini electrice opuse.

În starea condensată a substanței, comportarea dielectrică poate fi riguros interpretată numai în funcție de stările de *exciton*. Acesta fiind o cvasiparticulă neutră, care rezultă din cuplarea unui electron cu un gol, momentele dipolare induse de exciton în structura dielectricului contribuie esențial la definirea proprietăților dielectrice.

5.1.4. SPECTRE DIELECTRICE

Fie un sistem de dipoli electrici identici care nu interacționează între ei. Dacă τ este timpul de relaxare moleculară, adică timpul în care are loc orientarea lor la aplicarea unui cîmp electric sau în care orientarea se anulează la întreruperea cîmpului exterior, teoria lui Debye conduce pentru componentele permitivității complexe la expresiile:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2} \quad \text{și} \quad \varepsilon'' = (\varepsilon - \varepsilon_\infty)\frac{2\pi\nu\tau}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2}, \tag{5.17}$$

unde ε este permitivitatea statică iar ε_∞ este permitivitatea reală la frecvențe foarte mari (optice).

Dependența de temperatură a timpului de relaxare τ este, conform teoriei lui Debye, dată de relația

$$\tau = 4\pi^2\eta\, a^3/kT, \tag{5.18}$$

unde η este viscozitatea mediului, a — raza moleculară; T — temperatura absolută, iar conform teoriei lui Bauer-Fröhlich, este dată de relația

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \tag{5.19}$$

unde E_a este energia de activare a procesului de orientare a dipolilor iar factorul τ_0 are expresia

$$\tau_0 = \frac{h}{kT}\exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right), \tag{5.20}$$

unde ΔS reprezintă variația entropiei în procesul de orientare.

5.1.4.1. SPECTRE ȘI BENZI SPECTRALE

Spectrele dielectrice sînt de fapt dependențele de frecvență și temperatură ale componentelor ε' și ε'', dependențe care rezultă ușor din expresiile (5.17) și (5.19). În funcție de parametrul dielectric observat și parametrul variabil, sînt cunoscute următoarele tipuri de spectre:

— spectre de dispersie la T = const., deci de tipul $\varepsilon' = \varepsilon'(\nu)$;

— spectre de dispersie la ν = const., deci de tipul $\varepsilon' = \varepsilon'(T)$;

— spectre de absorbție la T = const., deci de tipul $\varepsilon'' = \varepsilon''(\nu)$, sau $\operatorname{tg}\delta = f(\nu)$, și

— spectre de absorbție la ν = const., deci de tipul $\varepsilon'' = \varepsilon''(T)$, sau $\operatorname{tg}\delta = g(T)$.

Conform expresiilor (5.10) și (5.17) rezultă că spectrele de absorbție prezintă maxime atît în funcție de frecvență, cît și în funcție de temperatură. Pozițiile acestor maxime, au expresiile următoare:

$$\nu_{max} = \frac{1}{2\pi\tau_0}\cdot\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon + 2}\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \tag{5.21}$$

și respectiv

$$T_{max} = \frac{1}{k}\cdot\frac{E_a}{\ln\nu_0 - \ln\nu}, \tag{5.22}$$

unde $\nu_0 = 1/2\pi\tau_0$. Rezultă, că, în conformitate cu teoria lui Debye, spectrele $\varepsilon''(\nu)$ și $\varepsilon''(T)$ prezintă benzi spectrale caracteristice fiecărui tip de dipoli electrici (fig. 5.2). Aceste benzi, conform relațiilor (5.21) și (5.22), se deplasează spre abscise mai mari la creșterea temperaturii și respectiv frecvenței.

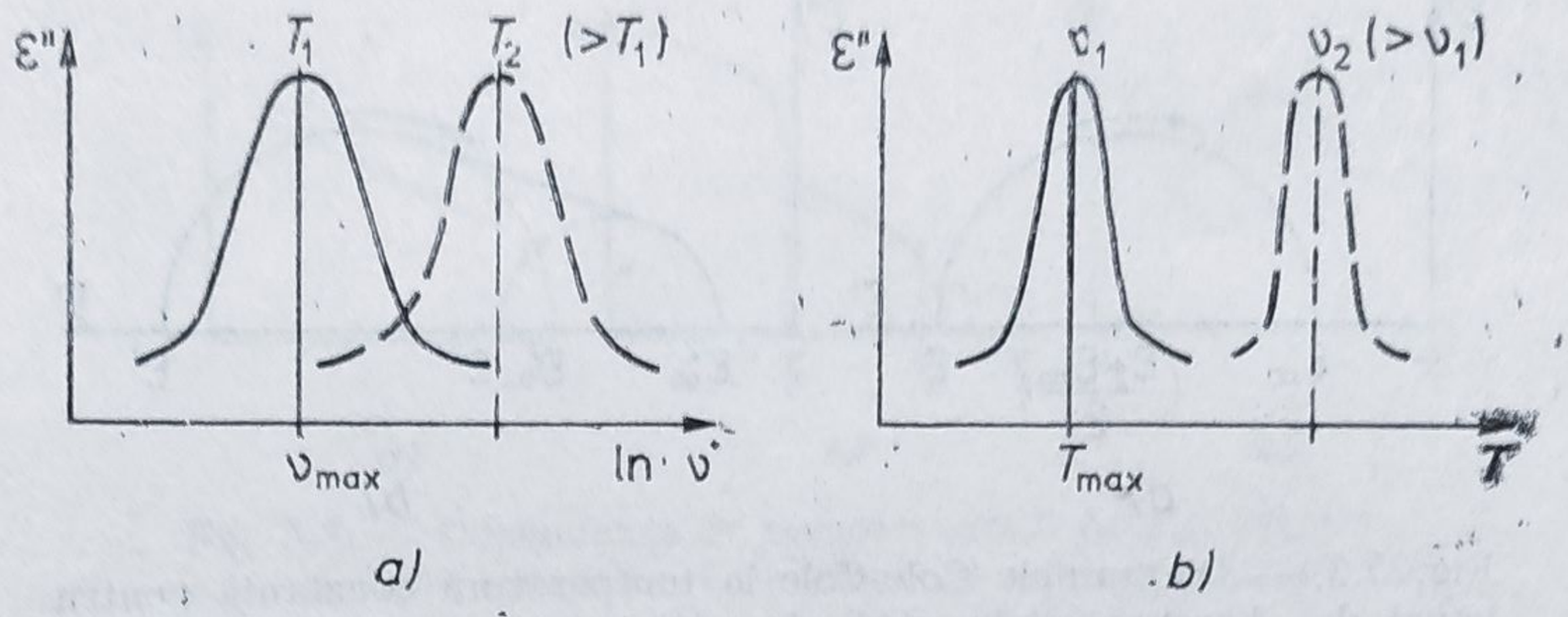


Fig. 5. 2 — Spectrele de absorbție dielectrică desfășurate în frecvență și respectiv temperatură pentru un dielectric care conține un singur tip de dipoli electrici.

Din spectrele $\varepsilon''(\nu)$ înregistrate la temperaturi diferite se poate obține energia de activitate E_a utilizînd reprezentarea grafică a ecuației $\ln \nu_{max} = f(1/T)$, care conform relației (5.21) este o dreaptă cu panta egală cu $-E_a/k$. Se înțelege că spectrele $\varepsilon''(\nu)$ vor prezenta benzi diferite pentru dipolii a căror energii de orientare sînt diferite.

Spectrele $\varepsilon''(T)$ pun în evidență temperaturile la care au loc tranziții de fază sau sînt excitate diverse tipuri de mișcări moleculare. Aceasta se explică prin faptul că fiecare din aceste procese se caracterizează printr-o energie de activare specifică, deci printr-o bandă spectrală caracteristică (fig. 5.2).

Spectrele de dispersie $\varepsilon'(\nu, T)$ nu prezintă maxime, adică benzi spectrale, deci conțin mai puține informații structurale decît spectrele de absorbție. Totuși și spectrele $\varepsilon'(T)$ reflectă tranzițiile de fază prin apariția unor salturi mai mult sau mai puțin clare (fig. 5.4. *b*).

Avînd în vedere monotonia spectrelor $\varepsilon'(\nu, T)$, este de așteptat ca spectrele $\operatorname{tg}\delta = f(\nu, T)$ să fie similare ca alură și poziții de benzi spectrale cu spectrele $\varepsilon''(\nu, T)$.

5.1.4.2. DEPENDENȚA DE DIVERȘI FACTORI A MĂRIMII PARAMETRILOR DIELECTRICI

Mai înainte s-a prezentat influența frecvenței cîmpului electric și temperaturii asupra pozițiilor benzilor spectrale. În continuare vor fi prezentate influențele a o serie de factori cum sînt frecvența și amplitudinea cîmpului electric, temperatura, umiditatea și presiunea, asupra înălțimii benzilor spectrale.

a) *Influența frecvenței cîmpului electric*

Componenta ε'. Această componentă se corelează cu diferența dintre viteza proceselor de polarizare și viteza de variație a cîmpului electric. După cum s-a mai spus, polarizările electronică și ionică au loc cu viteze foarte mari,

astfel încît vectorul polarizare este în fază cu vectorul cîmp electric pe întreg domeniul de frecvențe caracteristice spectroscopiei dielectrice. Din acest motiv componenta ε' nu depinde de frecvența în cazul substanțelor nepolare, cum ar fi polietilena, politetrafluoretilena, polistirenul etc.

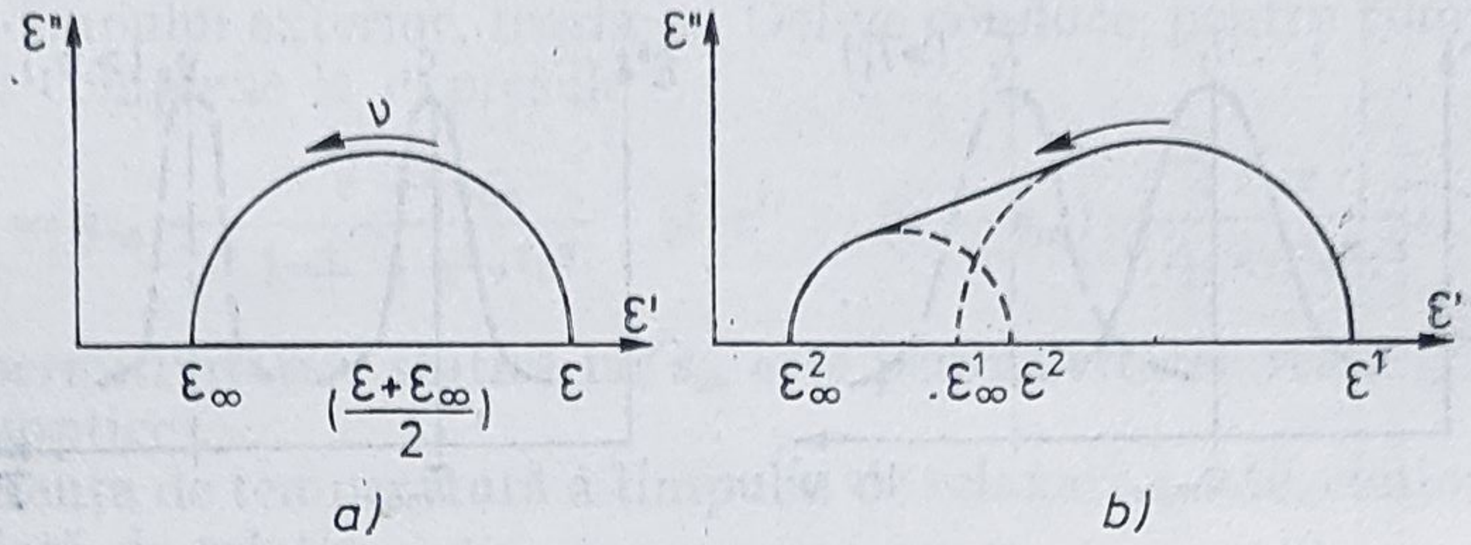


Fig. 5.3. — Diagramele Cole-Cole la temperatură constantă pentru benzi de absorbție dielectrică descrise printr-un singur proces de relaxare (*a*) și respectiv prin două procese de relaxare (*b*).

Polarizarea dipolară avînd loc cu viteze mult mai mici, la creșterea frecvenței crește și întîrzierea dintre vectorul polarizare și vectorul cîmp electric. Aceasta explică de ce componenta ε' în dielectricii polari scade cu creșterea frecvenței. Așa cum s-a mai spus, componenta ε' la frecvențe mici este totdeauna mai mare în substanțe polare decît în substanțe nepolare. Frecvența medie la care începe să scadă se corelează cu inversul timpului de relaxare dielectrică.

Componenta ε'' *sau* tg δ. S-a arătat mai înainte că la variația frecvenței ε'' prezintă maxime numite benzi spectrale, atît pentru dielectricii polari cît și pentru dielectricii nepolari.

Diagramele Cole-Cole. Se observă din relațiile (5.17) că eliminînd variabilelele ν și τ se obține următoarea relație între componentele permitivității complexe

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2, \tag{5.23}$$

care în reprezentare grafică este un cerc cu centrul în punctul de coordonare $\varepsilon' = (1/2)\ (\varepsilon + \varepsilon_\infty)$ și $\varepsilon'' = 0$ și cu raza egală cu $(1/2)(\varepsilon - \varepsilon_\infty)$ (fig. 5.3 *a*).

Astfel de reprezentări grafice, cunoscute ca diagramele Cole-Cole, pot fi obținute pentru fiecare bandă spectrală variind fie frecvența, fie temperatura. Conform ecuației (5.23), diagramele Cole-Cole sînt arce de cerc numai dacă procesul corespunzător benzii spectrale considerate este descris printr-un singur timp de relaxare τ. Dacă procesul este mai complex, diagrama Cole-Cole devine în principiu o suprapunere de arce de cerc, fiecare corespunzînd unui proces elementar (fig. 5.3 *b* arată cazul a două procese).

b) *Influența temperaturii*

Componenta ε'. Deși temperatura nu afectează procesele de polarizare electronică și ionică, componenta ε' scade monoton cu temperatura în dielectricii nepolari (fig. 5.4 *a*) datorită dilatării de volum. Cum însă tranzițiile de fază sînt însoțite de salturi în densitate, spectrul componentei ε' va prezenta trepte corespunzătoare (fig. 5.4 *b*).

În dielectricii polari, pe lîngă fenomenele din dielectricii nepolari, creșterea temperaturii ușurează procesul de polarizare (reducînd viscozitatea mediului) și deci crește componenta ε'. Acest efect combinat însă cu tendința de dezordonare datorată agitației termice și efectele dilatării face ca ε' să prezinte un maxim (fig. 5.4 *c*).

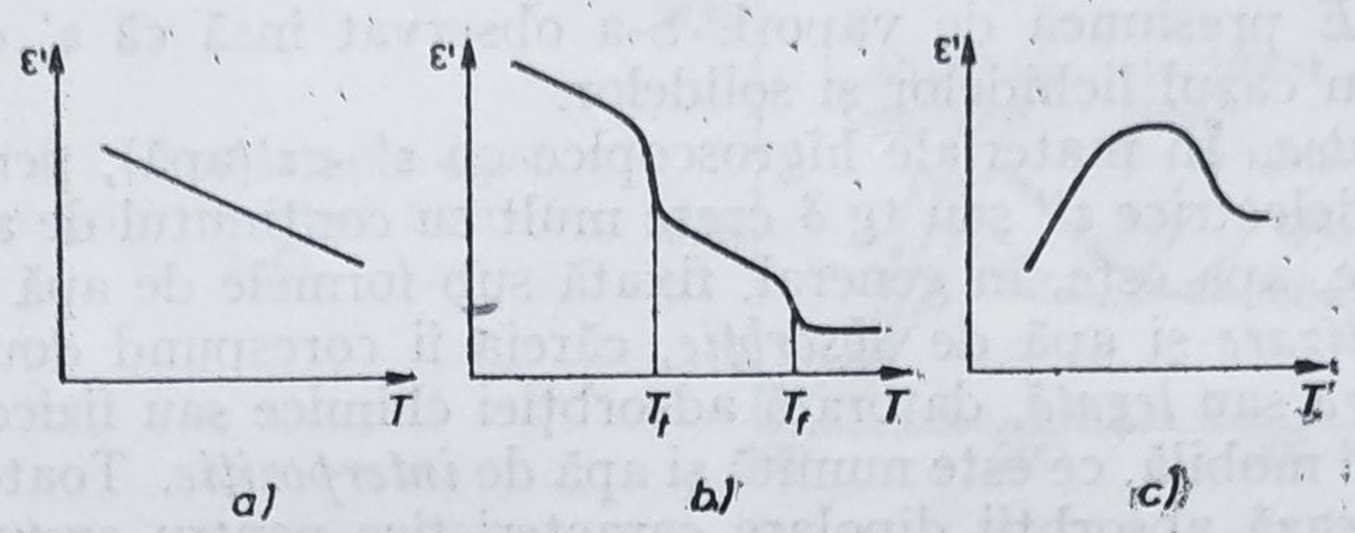


Fig. 5.4. — Dependența de temperatură a permitivității ε': *a* — variația normală; *b* — influența transformărilor de stare; *c* — cazul dielectricilor polari.

Componenta ε'' *și* tg δ. S-a arătat mai înainte că ε'' prezintă, la variația temperaturii, maxime sau benzi spectrale pentru fiecare tranziție de fază sau excitare de mișcare moleculară (figurile 5.2 *b* și 5.18). În plus, existența unei tendințe de creștere continuă cu temperatura a pierderilor dielectrice face ca benzile spectrale să nu fie simetrice, asimetria crescînd cu temperatura (fig. 5.18).

c) *Influența amplitudinii cîmpului electric*

Componenta ε'. În majoritatea dielectricilor liniari ε' nu depinde de mărimea cîmpului aplicat. Totuși în cazul lichidelor și gazelor polare s-a observat că permitivitatea ε' măsurată în cîmpuri foarte intense este mult mai mică decît cea măsurată în cîmpuri slabe. Acesta pare un efect analog saturării substanțelor feromagnetice.

Componenta ε'' *și* tg δ. Deși există multe cazuri cînd pierderile dielectrice nu depind de mărimea cîmpului electric aplicat, dependența parametrului tg δ de acest cîmp este cea dată de figura 5.5 și anume: pierderile dielectrice sînt constante pentru $U < U_i$ dar la $U \simeq U_i$ ele cresc brusc. Punctul A de pe curba din figura 5.5 marchează începutul proceselor de ionizare (datorită descărcărilor corona sau altele) în incluziunile de gaze din interiorul probei. În măsurători este indicat să se utilizeze tensiuni mai mici decît U_i.

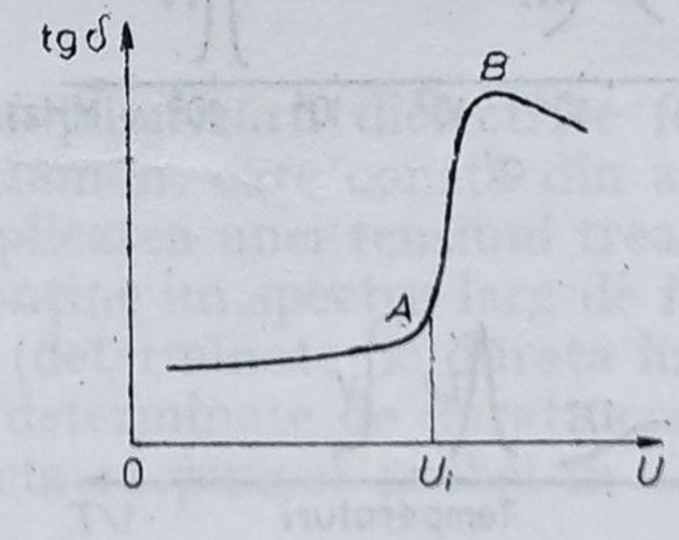


Fig. 5.5. — Dependența parametrului tgδ de mărimea tensiunii (cîmpului) electrice aplicate.

d) *Alți factori care pot afecta valorile parametrilor dielectrici*

Presiunea. În dielectricii care respectă legea Clausius-Mossotti, permitivitatea ε' crește ușor cu presiunea datorită creșterii densității. În cazul gazelor s-a stabilit empiric următoarea expresie pentru permitivitatea re-

lativă:

$$\varepsilon = \varepsilon' = 1 + \frac{p}{T}\left[211 + \frac{\varphi E}{p}\left(\frac{10\,160}{T} - 0{,}294\right)\right] \cdot 10^{-6}, \qquad (5.24)$$

unde p este presiunea în mm Hg, φ-umiditatea relativă, T — temperatura absolută iar E presiunea de vapori. S-a observat însă că ε' crește ușor cu presiunea și în cazul lichidelor și solidelor.

Umiditatea. În materiale higroscopice cu $\varepsilon' < \varepsilon'$(apă), permitivitatea ε' și pierderile dielectrice ε'' sau tg δ cresc mult cu conținutul de apă.

În solide, apa este, în general, fixată sub formele de apă de *constituție*, apă de *cristalizare* și apă de *absorbție*, căreia îi corespund două tipuri: apă *monomoleculară* sau *legată*, datorată adsorbției chimice sau fizice și apă *multimoleculară* sau mobilă, ce este numită și apă de *interpoziție*. Toate aceste tipuri de apă generează absorbții dipolare caracteristice pentru anumite frecvențe și temperaturi, ceea ce permite ca din înregistrarea spectrelor $\varepsilon'(\nu, T)$ să se poată preciza modul de fixare al apei în solid.

5.1.5. FENOMENE DIELECTRICE CE INTERVIN ÎN STRUCTURA SPECTRELOR DIELECTRICE

Alături de absorbția dipolară în spectrele dielectrice se suprapun și alte fenomene dielectrice, a căror prezență și variație cu frecvența și/sau temperatura, sînt redate în figurile 5.6 *a* și *b*. Aceste fenomene sînt:

— Absorbția legată de conductibilitatea prin purtători liberi.

— Efectul Maxwell-Wagner — legat de discontinuitățile între granulele solidelor în stare de pulberi.

— Absorbția dipolară.

— Anomaliile lui ε' și ε'' (tg δ) legate de orientarea moleculelor străine de la suprafața solidelor (de exemplu, apa).

— Anomaliile lui ε' și ε'' legate de schimbările de fază.

— Absorbția de rezonanță.

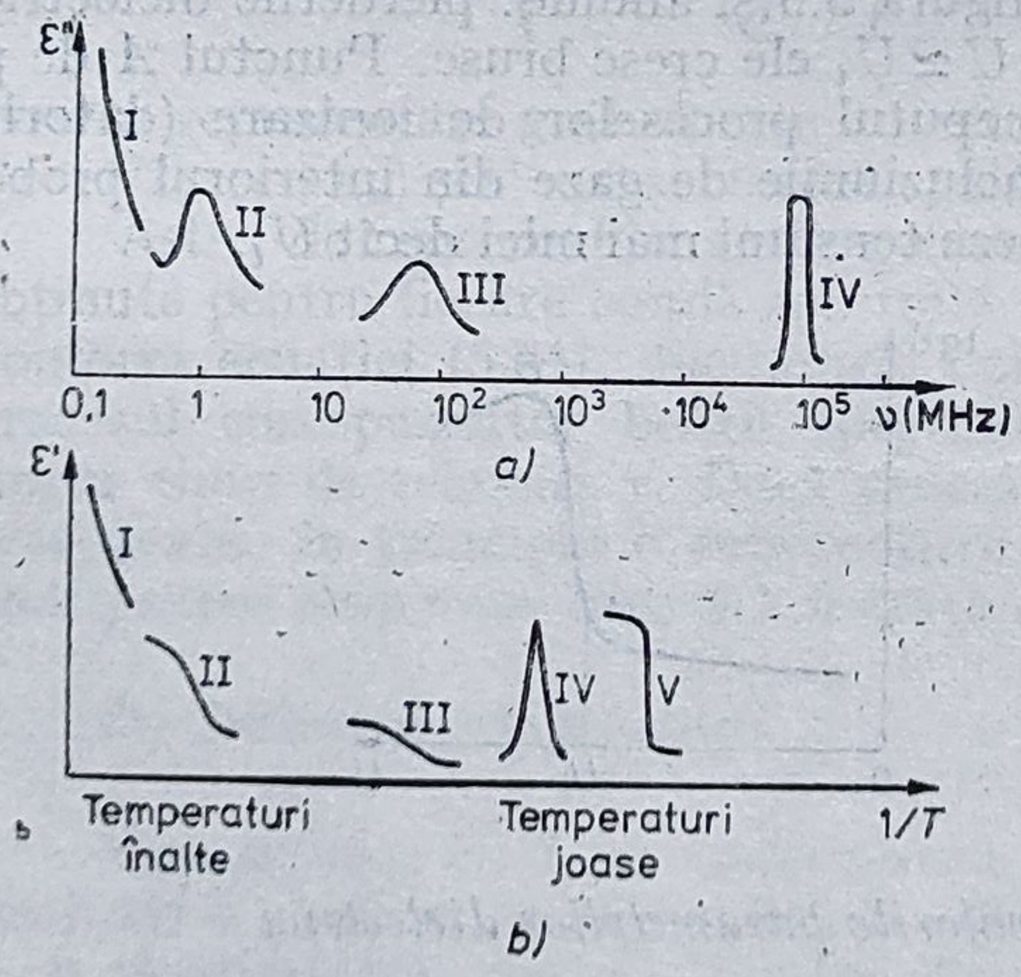


Fig. 5.6. — Fenomene care influențează alura spectrelor dielectrice: a — $\varepsilon''(\nu)$; b — $\varepsilon'(T)$.

Se impune precizarea că absorbția dipolară, datorată *purtătorilor de sarcină legați*, rezultă din existența a două sarcini „+" și „—" vecine, ce formează un dipol, iar absorbția legată de conductibilitatea prin *purtători de*

sarcină liberi, provine tot din existența sarcinilor „+" „și „—", care însă se deplasează liber în solid. Cele două tipuri de absorbții se diferențiază clar întrucît, conform figurii 5.7 (unde este reprezentat spectrul de absorbție

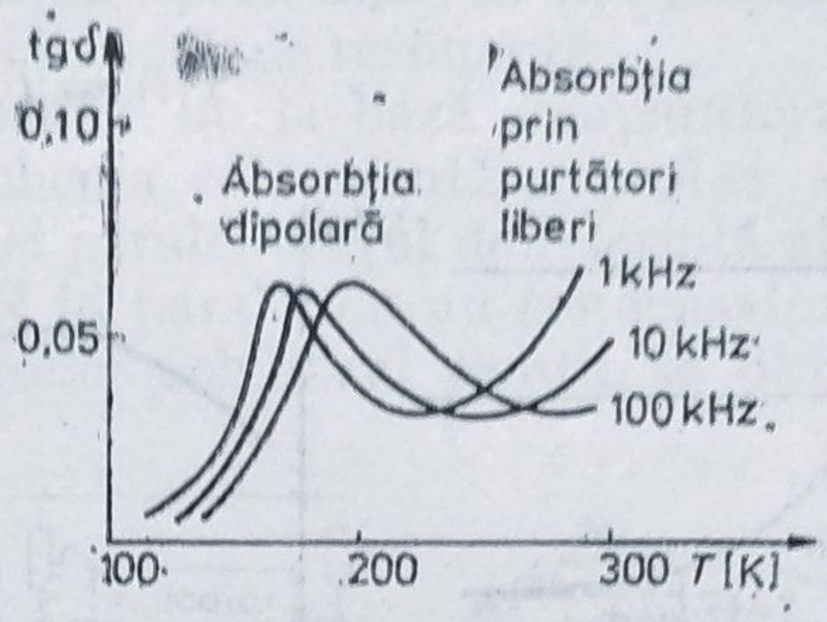


Fig. 5.7. — Absorbția dipolară și prin purtători liberi la ZnO.

$\mathrm{tg}\delta(\nu, T)$ al ZnO), intensitatea absorbției dipolare variază puțin cu frecvența în timp ce intensitatea prin conductibilitate descrește foarte repede cînd cu frecvența în timp ce intensitatea prin conductibilitate descrește foarte repede cînd frecvența crește.

5.1.6. TEHNICI EXPERIMENTALE ÎN SPECTROSCOPIA DIELECTRICĂ

Reflectînd interacțiile electrice dintre undele electromagnetice și materie în domeniul de frecvențe de la 10^{-4} la 10^{11} Hz, spectrele dielectrice atît de absorbție, $\varepsilon''=\varepsilon''(\nu)$, cît și de dispersie, $\varepsilon'=\varepsilon'(\nu)$, se pot obține numai fragmentat pe următoarele subdomenii de frecvențe:

— frecvențe foarte joase (10^{-4} la 10 Hz),
— frecvențe intermediare (10 la $5 \cdot 10^{8}$Hz), și
— frecvențe de microunde ($5 \cdot 10^{8}$ la $5 \cdot 10^{10}$Hz).

Pentru fiecare din aceste subdomenii s-au dezvoltat metode experimentale specifice. În plus, se utilizează din ce în ce mai mult, în prezent, dependența de temperatură a parametrilor dielectrici, adică $\varepsilon = \varepsilon(T)$ și $\mathrm{tg}\delta = f(T)$, și așa-zisa metodă a curenților stimulați termic.

5.1.6.1. METODE EXPERIMENTALE ÎN DOMENIUL FRECVENȚELOR FOARTE JOASE

Aceste metode permit studiul polarizării dielectrice foarte lente și se bazează pe o tehnică propusă de Hamon, care constă din analiza curenților tranzitorii care trec prin probă la aplicarea unei tensiuni treaptă (fig. 5.8) sau impuls. Cum o astfel de tensiune conține un spectru larg de frecvențe, care se întinde de la frecvențe foarte joase (determinate de durata înregistrării curentului $I(t)$) pînă la frecvențe înalte (determinate de durata comutării tensiunii $V(t)$), curenții tranzitorii vor reflecta răspunsul probei în acest domeniu de frecvențe.

Din punct de vedere instrumental, montajul conține sursa de tensiune treaptă sau impuls, celula de măsură în care proba cu electrozii formează un condensator plan, un electrometru pentru amplificarea curenților slabi și unitățile de redare sau prelucrare a curenților tranzitorii. Pentru extragerea spectrului de absorbție dielectrică curentul $I(t)$ sau conductivitatea tranzitorie

$\sigma(t)$ trebuie prelucrate prin metoda transformării Fourier. În acest scop se disting cele două metode prezentate în continuare.

a) *Metoda extragerii aproximative a spectrului dielectric.* În această metodă se presupune că dependența de timp a curenților tranzitorii are forma

$$I(t) = I_{max} \cdot t^{-n}, \tag{5.25}$$

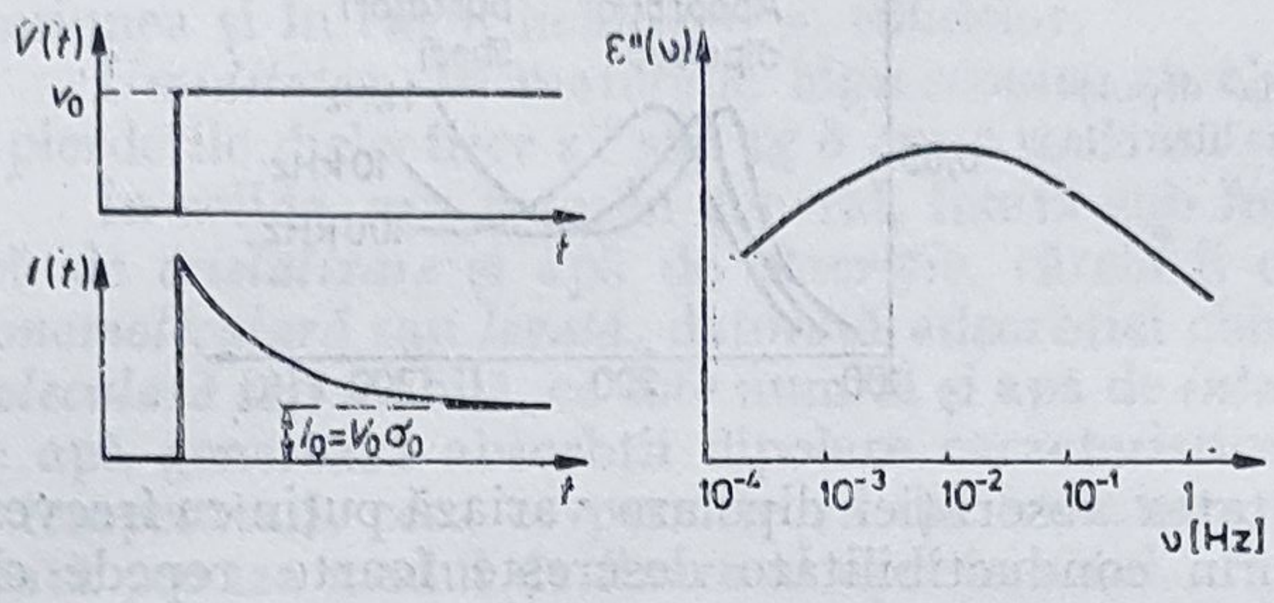


Fig. 5.8. — Curba de încărcare la o tensiune electrică treaptă și spectrul de absorbție dielectrică la frecvențe foarte joase.

care dacă $0{,}1 \leqslant n \leqslant 1{,}2$, cum se întîmplă în majoritatea cazurilor, conduce prin transformare Fourier la următoarea relație între absorbția dielectrică și conductivitatea tranzitorie

$$\varepsilon''(\nu) = k \cdot t \cdot \sigma(t) \quad \text{cu} \quad \nu = 0{,}1/t, \tag{5.26}$$

unde k este un factor constant, t — timpul în secunde măsurat din momentul aplicării tensiunii iar conductivitatea și frecvența se dau în $\Omega^{-1}cm^{-1}$ și respectiv Hz.

Se înțelege că în această metodă curentul $I(t)$ se redă pe un inscriptor cuplat la ieșirea electrometrului iar relația dintre $\sigma(t)$ și $I(t)$ se obține din expresia polarizării probei

$$\varphi(t) = I(t)/C_0 V_0 = 4\pi\, \sigma(t), \tag{5.27}$$

unde C_0 este capacitatea probei iar V_0—amplitudinea tensiunii aplicate.

b) *Metoda transformatei Fourier.* Aici ieșirea electrometrului, deci curentul $I(t)$, este digitalizată cu un convertor analog-digital (AD) și introdusă într-un calculator electronic programat să realizeze transformarea Fourier, adică să extragă spectrul $\varepsilon_c = \varepsilon_c(\nu)$, unde ε_c este permitivitatea complexă. Separînd părțile reală și imaginară, calculatorul redă apoi printr-un convertor digital-analog (DA) pe un inscriptor XY spectrele de absorbție și respectiv dispersie dielectrică:

$$\varepsilon''(\nu) = \text{const.} \int_0^\infty \sigma(t)\ \sin(2\pi\nu t)\,dt,$$
$$\varepsilon'(\nu) = \text{const.} \int_0^\infty \sigma(t)\ \cos(2\pi\nu t)\,dt. \tag{5.28}$$

Cu ajutorul acestei metode ar părea posibil, ca utilizînd impulsuri de ordinul a 10^{-9} secunde, să se obțină spectrele dielectrice în domeniul de la 10^{-4} la 10^9 Hz. În realitate vitezele convertoarelor AD actuale și limitările în dinamica electrometrelor reduc limita superioară a domeniului la $10^2 \div 10^3$Hz.

5.1.6.2. METODE EXPERIMENTALE ÎN DOMENIUL FRECVENȚELOR INTERMEDIARE

În domeniul $10 \div 10^8$ Hz spectrele dielectrice se pot obține prin două tipuri de metode: metode de punte și metode de rezonanță.

a) *Metode de punte.* Aceste metode au la bază comparatorul de admitanțe sau impedanțe, după cum schema echivalentă a probei se alege tip paralel sau tip serie. În cazul schemei paralel brațul de referință al punții este format dintr-o rezistență variabilă R în paralel cu un condensator variabil C (fig. 5.9 *a*, *b*). Dacă în absența probei echilibrul punții se obține pentru

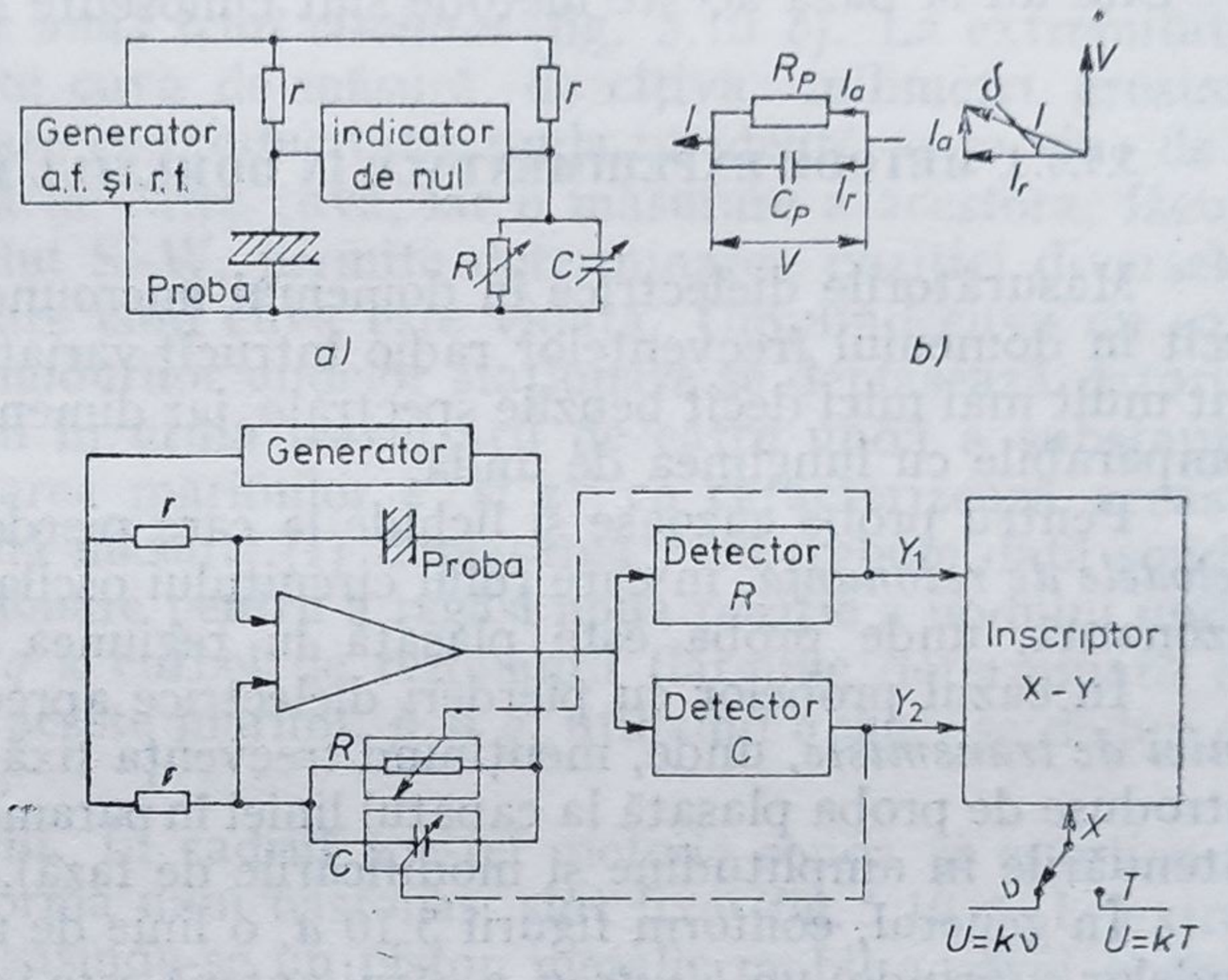


Fig. 5.9. — Măsurarea proprietăților dielectrice prin metoda punții: *a* — principiul punții cu echilibrare manuală; *b* — schema echivalentă tip „paralel" pentru proba de măsurat; *c* — principiul punții cu echilibrare continuă în frecvență.

$R = \infty$ și $C = C_0$, iar în prezența probei pentru $R = R_p$ și $C = C_p + C_0$, atunci parametrii dielectrici ai probei la frecvența $\nu = \omega/2\pi$ se deduc conform următoarelor relații:

$$\varepsilon' = \varepsilon + \frac{C_p}{C_0}, \qquad \varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_0 R_p} \quad \text{sau} \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{\omega C_p R_p}. \tag{5.29}$$

În ultimul timp s-au realizat punți la care echilibrarea se face automat cînd frecvența se modifică pe un anumit domeniu (fig. 5.9 *c*). Aceste punți permit deci obținerea spectrelor dielectrice sub formă continuă. Echilibrul automat se realizează astfel: ieșirea amplificatorului semnalului de dezechilibru este analizată în două detectoare, unul care reține componenta în fază (R) iar celălalt care reține componenta defazată cu 90° (C) față de tensiunea aplicată punții. Ieșirile celor două detectoare sînt apoi utilizate să comande modificarea rezistenței variabile R și respectiv condensatorului variabil C astfel încît puntea să devină echilibrată. Pentru aceasta rezistența variabilă R este de fapt un tub electronic sau un tranzistor, iar condensatorul variabil C un tub electronic sau o diodă varicap. La echilibru ieșirile celor două detectoare vor fi proporționale cu R_p și C_p astfel că se pot genera spectrele $\varepsilon'' = \varepsilon''(\nu)$ sau $\operatorname{tg}\delta = f(\nu)$ și $\varepsilon' = \varepsilon'(\nu)$ dacă pe intrarea X a inscriptorului se aplică o tensiune proporțională cu frecvența generatorului.

De notat că o astfel de punte poate genera și dependența de temperatură (la frecvență constantă) a parametrilor ε' și ε'' sau tg δ dacă pe intrarea X a inscriptorului se aplică o tensiune proporțională cu temperatura probei.

Din motive experimentale aparatele de tip punte se realizează pe următoarele subdomenii de frecvențe: 10 Hz—100 kHz, 100 kHz ÷ 30 MHz și 30 MHz ÷ 100 MHz.

b) *Metode de rezonanță.* În aceste metode elementul capacitiv al unui circuit de rezonanță îl constituie electrozii între care se așează proba. Parametrii dielectrici ai probei se determină din valorile frecvenței de rezonanță și și factorului de calitate ale circuitului în prezența și în absența probei. Aparatele care au la bază aceste metode sînt cunoscute sub denumirea de Q-metre.

5.1.6.3. METODE EXPERIMENTALE ÎN DOMENIUL MICROUNDELOR

Măsurătorile dielectrice în domeniul microundelor sînt mult mai dificile decît în domeniul frecvențelor radio întrucît variațiile realizabile de frecvență sînt mult mai mici decît benzile spectrale, iar dimensiunile probei trebuie să fie comparabile cu lungimea de undă.

Pentru probe gazoase și lichide la care pierderile sînt mici se utilizează *metodele de rezonanță,* în care rolul circuitului oscilant este jucat de o cavitate rezonantă, unde proba este plasată în regiunea de cîmp electric maxim.

În cazul probelor cu pierderi dielectrice apreciabile se utilizează *metoda liniei de transmisie,* unde, menținînd frecvența fixă, se determină modificările introduse de proba plasată la capătul liniei în parametrii de propagare a undelor (atenuările în amplitudine și modificările de fază).

În general, conform figurii 5.10 *a,* o linie de măsură în domeniul microundelor cuprinde: un *klystron,* a cărui antenă este introdusă în ghidul de unde; un *piston metalic,* al cărui rol constă în transmiterea maximului de energie în

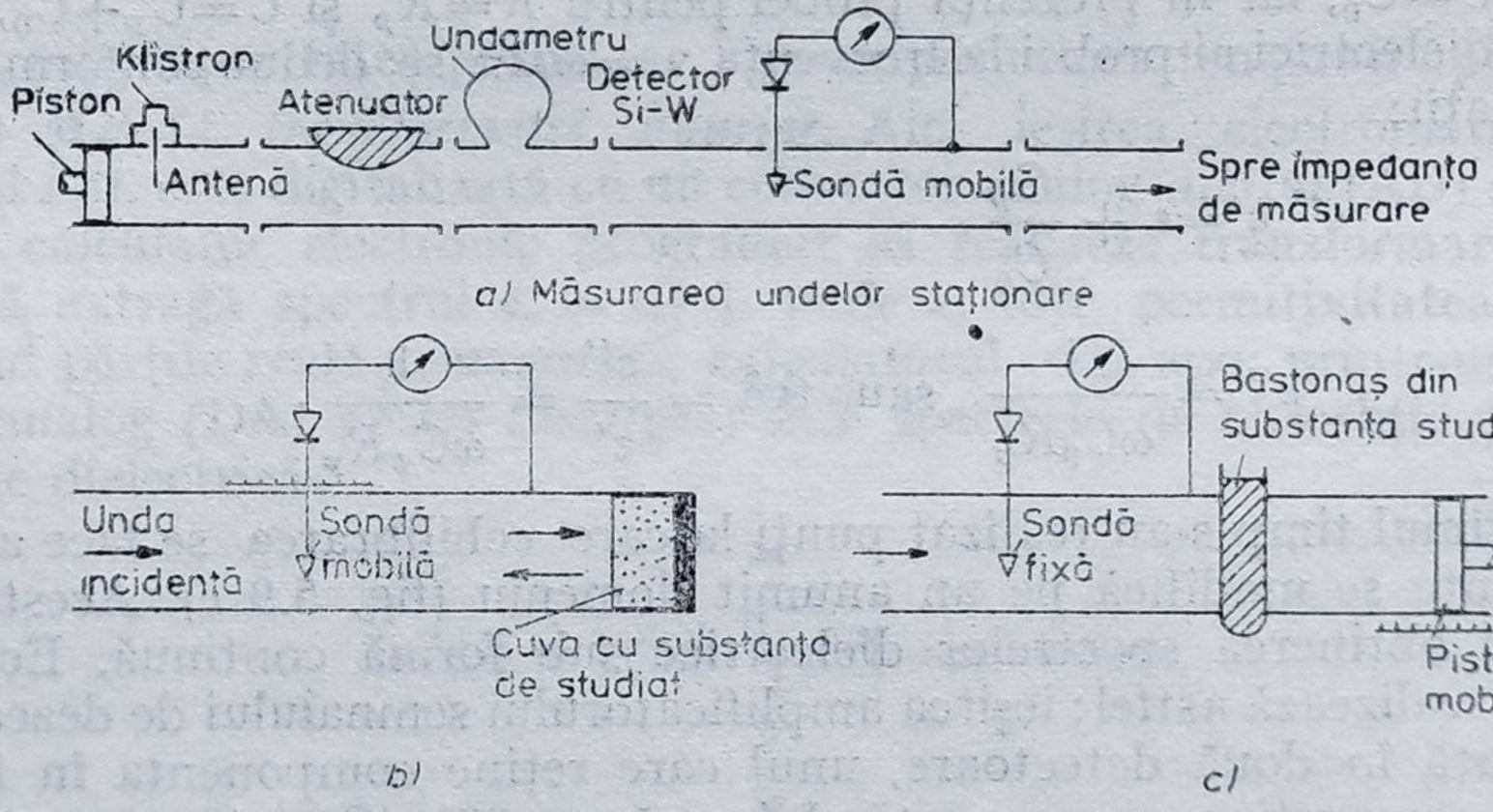


Fig. 5.10. — Linie pentru măsurători în microunde: *a* — schema de principiu; *b* — metoda ghidului de undă în scurt circuit; *c* — metoda bastonașului.

direcția propagării; un *atenuator,* care introdus mai mult sau mai puțin în ghidul de unde poate să slăbească intensitatea acestora; un *undametru,* cu cavitate rezonantă sau cu reacție, cuplat cu ghidul de undă, ce dă valoarea lungimii de undă în aer și partea esențială a montajului, *dispozitivul receptor,* care are rolul de a măsura undele staționare. Acesta este format dintr-un vîrf

fin, ce constituie sonda mobilă, ce se deplasează printr-un canal subțire perforat longitudinal pe fața principală a ghidului de undă și care este legat de detectorul Si-W. Curentul obținut este trimis fie direct la un galvanometru, fie la un amplificator și apoi la un oscilograf sau milivoltmetru. Deplasările sondei, măsurate cu precizie, permit să se determine: (1) pozițiile nodurilor undelor staționare create de impedanța Z de măsurat: (2) lungimea de undă λ_g în ghidul de undă, dat de distanța dintre două noduri; (3) intensitatea curentului în detector la noduri și la ventre, ceea ce permite să se determine la undele staționare raportul V_{max}/V_{min}.

Pentru efectuarea măsurătorilor experimentale, după modul de plasare a probei în ghidul de undă, se utilizează două metode:

a) *Metoda ghidului de undă scurt circuitat* (fig. 5.10 *b*). La extremitatea ghidului de undă se găsește cuva de măsură, de cîțiva milimetri grosime. Un sistem de unde staționare se produc între unda incidentă, care vine de la klystron, și unda reflectată de către cuvă, iar o măsurare a acestora, făcută prin intermediul detectorului Si-W, permite determinarea poziției diverselor noduri ale undelor staționare cînd cuva este vidată. Umplînd cuva cu substanța de analizat, poziția nodurilor undelor staționare se deplasează datorită creșterii diferenței de drum în urma traversării de către undă a substanței utilizate. Pentru determinarea mărimilor ε' și ε'' ce caracterizează această substanță sînt necesare două măsuri: (1) deplasarea p ce trebuie dată sondei de măsurare a undelor staționare pentru a regăsi noua poziție a nodului undei staționare și (2) lărgimea q a curbei de rezonanță (lărgime determinată de absorbția substanței). Din aceste mărimi, p și q, utilizînd abace, se deduc cu ușurință mărimile ε' și ε''.

b) *Metoda bastonașului*. În cadrul acestei metode sonda și eșantionul, introdus într-un tub sub forma unui bastonaș, sînt fixe (fig. 5.10 *c*); la extremitatea ghidului de undă găsindu-se un piston metalic mobil a cărui poziție poate fi măsurată cu precizie. Tubul în care se introduce inițial proba putînd fi vidat permite, prin deplasarea pistonului mobil, să se localizeze pozițiile nodurilor undelor staționare formate. Prin introducerea probei de analizat în tub poziția acestor noduri se deplasează și readucerea lor în poziția inițială se face de această dată prin deplasarea pistonului. Și de această dată se determină experimental mărimile p și q cu ajutorul cărora prin utilizarea abacelor se obțin mărimile ε' și ε''. Această metodă oferă avantajul lucrului cu cantități mici de substanță și a posibilității menținerii acesteia într-o atmosferă controlată.

5.1.6.4. METODE PENTRU OBȚINEREA DEPENDENȚEI DE TEMPERATURĂ A PARAMETRILOR DIELECTRICI

Relaxarea dielectrică este mult utilizată în studiul tranzițiilor de fază și a mobilității moleculare. În acest sens se cer determinate dependența parametrilor ε' și ε'' sau tg δ de temperatură la diverse frecvențe, ceea ce se face prin două tehnici.

a) *Tehnica spectrometrului cu înregistrarea continuă*. Un spectrometru care permite obținerea dependențelor $\varepsilon = \varepsilon(T)$ sub formă continuă este cel reprezentat în figura 5.9 *c* dacă frecvența generatorului este menținută fixă iar pe canalul X se aplică o tensiune proporțională cu temperatura probei. De regulă regimul termic al probei se realizează ca o funcție liniară de timp.

b) *Tehnica depolarizării dielectrice sau a curenților stimulați termic.* Principiul acestei tehnici este următorul: inițial proba este polarizată într-un cîmp electric continuu de $10 \div 30$ kV/cm și la o temperatură superioară temperaturii de tranziție sticloasă T_g. Apoi temperatura se scade cu o viteză

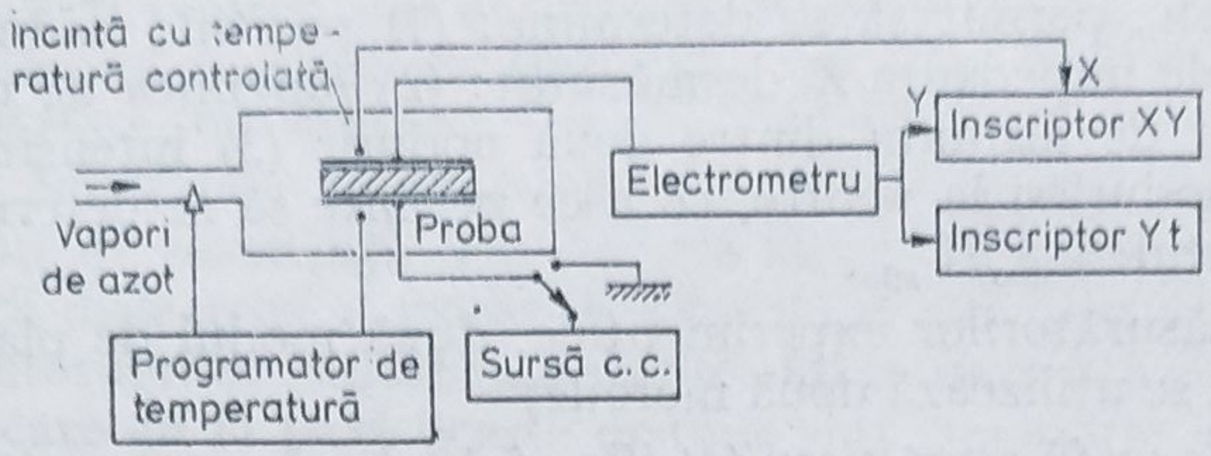


Fig. 5.11. — Schema de principiu pentru un spectrometru de depolarizare dielectrică.

constantă pînă la temperatura azotului lichid. Aici cîmpul electric este întrerupt iar proba este conectată la un electrometru care să măsoare curentul de scurtcircuit. Acest curent se înregistrează în funcție de temperatura probei. care de regulă este supusă unei încălziri foarte lente (cu 0,5 la 5°C/minut). Dependența de temperatură a curentului de scurtcircuit, numit și curent de depolarizare sau stimulat termic, prezintă maxime clare la temperaturile la care în probă au loc tranziții de fază sau sînt excitate diverse mișcări moleculare caracteristice. Schema de principiu a unui spectrometru pentru depolarizare dielectrică este dată în figura 5.11, iar un spectru de depolarizare este dat în figura 5.18 în comparație cu spectrele de dispersie și absorbție dielectrică.

5.1.7. UTILIZĂRI ALE SPECTROSCOPIEI DIELECTRICE

Din gama foarte largă și variată a utilizării spectroscopiei dielectrice în analizele de structură ale substanțelor vor fi redate un număr limitat, considerate ca fiind cele mai reprezentative.

5.1.7.1. DETERMINAREA MOMENTELOR ELECTRICE DIPOLARE

Momentele electrice dipolare ale moleculelor, p, se determină pe baza relației Clausius-Mossotti scrisă sub forma

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0}\cdot\frac{M}{\rho}=\frac{4\alpha}{3}N\left(\alpha_0+\frac{p^2}{3kT}\right), \tag{5.30}$$

unde M este masa molară, ρ — densitatea volumică de masă iar α se deduce din măsurarea indicelui de refracție.

Se observă că determinarea momentului electric dipolar al moleculelor, p, din valoarea căruia se obțin informații foarte utile privind structura și simetria moleculelor, nu necesită decît măsurarea lui $\varepsilon=\varepsilon'$.

5.1.7.2. DEFECTELE DE REȚEA ȘI ABSORBȚIA DIPOLARĂ

Defectele de rețea, funcție de natura lor, influențează sensibil spectrele $\varepsilon'(\nu, T)$ și $\varepsilon''(\nu, T)$. Din studiul acestora se pot obține informații utile asupra structurii corpurilor solide. Astfel, din analiza spectrelor de absorbție $\varepsilon''(T)$ la ZnO, obținute la aceeași frecvență $\nu=10$kHz (fig. 5.12), rezultă 5 domenii în care apar procese de absorbție, determinate de 5 tipuri de defecte de rețea care generează în ZnO dipoli electrici și anume:

1) ZnO fără impurități, tratat sau nu la o temperatură $100 \leqslant \theta \leqslant 1000°C$, prezintă în jur de 350 K o absorbție dipolară căreia îi corespunde o energie de activare E_a în jur de 1 eV. Această absorbție este atribuită orientării dipolilor formați din asocierea vacanțelor de ioni pozitivi și negativi, existente în ZnO fără impurități.

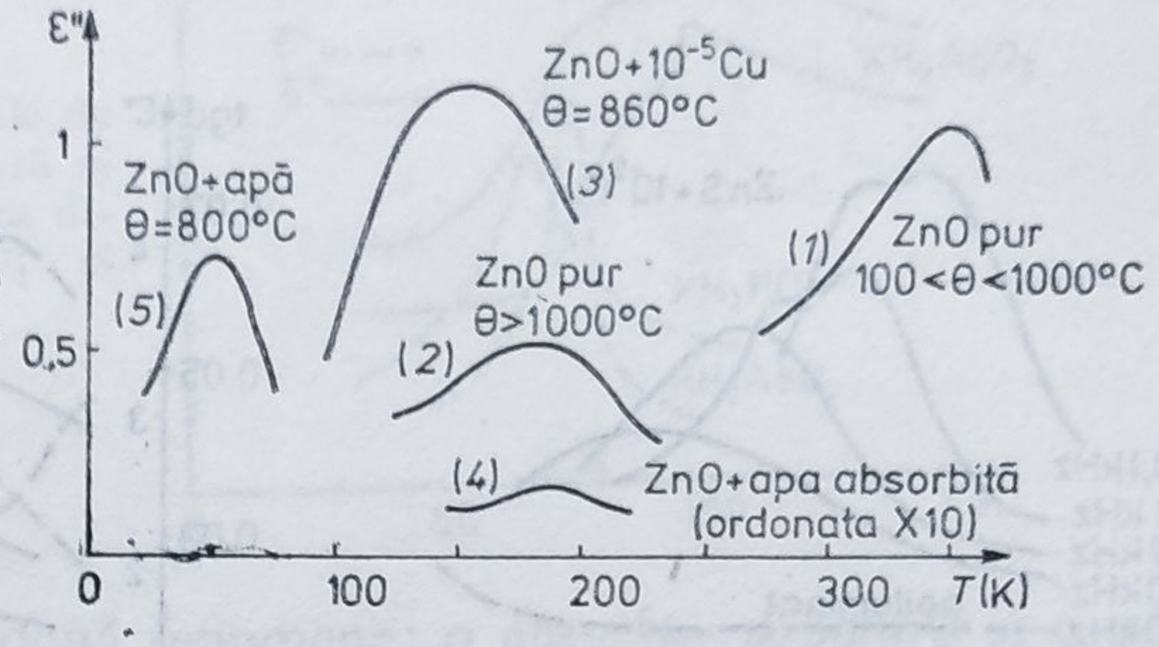


Fig. 5.12. — Spectrele de absorbție $\varepsilon''(T)$ la ZnO în funcție de natura defectelor de rețea

2) Același ZnO, fără impurități, tratat deasupra temperaturii de 1 000°C într-o atmosferă de azot, prezintă în jurul temperaturii de 175 K o bandă de absorbție pentru care $E_a = 0{,}25$ eV. Aceasta este legată de formarea compusului nestoechiometric $ZnO_{1-\delta}$ și rezultă în urma orientării dipolilor formați din asocierea vacanțelor de anion (negative) și ionul pozitiv de zinc.

3) Introducerea unor impurități chimice, cum ar fi ionii de Cu, fac să apară o bandă de absorbție intensă, a cărei poziție, intensitate și energie de activare depind de conținutul în cupru. Astfel, o cantitate foarte redusă, de numai 10^{-5} Cu, face să apară o bandă intensă de absorbție în jurul temperaturii de 120 K, căreia îi corespunde o energie de activare de 0,18 eV. Dipolii, ce se orientează, rezultă de această dată din asocierea vacanțelor de anioni (negative) cu ionii pozitivi de Cu.

4) Dacă ZnO a adsorbit urme de vapori de apă, apare în jur de 175 K o slabă absorbție datorită dipolilor formați de moleculele de apă, căreia îi corespunde o energie de activare de 0,58 eV.

5) ZnO îmbibat cu apă și tratat la 800°C prezintă o bandă de absorbție în jurul temperaturii de 50 K, căreia îi corespunde o energie de activare de 0,04 eV. De această dată dipolii sînt determinați de fixarea ionilor de H pe ZnO.

5.1.7.3. EFECTELE FOTODIELECTRICE ȘI ABSORBȚIA DIELECTRICĂ

Procesele de ionizare produse de acțiunea fluxurilor de radiații (luminoase, ultraviolete, X) asupra solidelor — și în special asupra semiconductorilor — prin defectele de structură pe care le produc (electroni și goluri, excitoni) generează dipoli electrici sau purtători de sarcină liberi. Se disting în acest caz două procese de absorbție diferite: *absorbția prin fotoconductivitate* datorită purtătorilor liberi și *absorbție fotodipolară* datorită purtătorilor legați. Ele se diferențiază, după cum s-a arătat (5.15), prin aceea că absorbția prin fotoconductivitate descrește repede cînd frecvența crește, în timp ce intensitatea absorbției fotodipolare variază relativ puțin cu creșterea frecvenței.

Studiul absorbției la fotodielectrici impune ca măsurile lui ε' și ε'' să fie făcute atît funcție de temperatură cît și funcție de frecvență. În figura 5.13 sînt date curbele de variație $\varepsilon''(\nu, T)$ pentru ZnS iluminată și neiluminată.

5.1.7.4. SCHIMBĂRILE DE FAZĂ ȘI VARIAȚIILE ANORMALE ALE LUI ε' ȘI ε''

În cazul solidelor, în procesul de variație al temperaturii, apar schimbări de fază, care determină salturi rapide sau maxime în valorile lui ε' și $\varepsilon''(\mathrm{tg}\delta)$ permițînd astfel punerea în evidență a acestora. Astfel, în cazul unor derivați

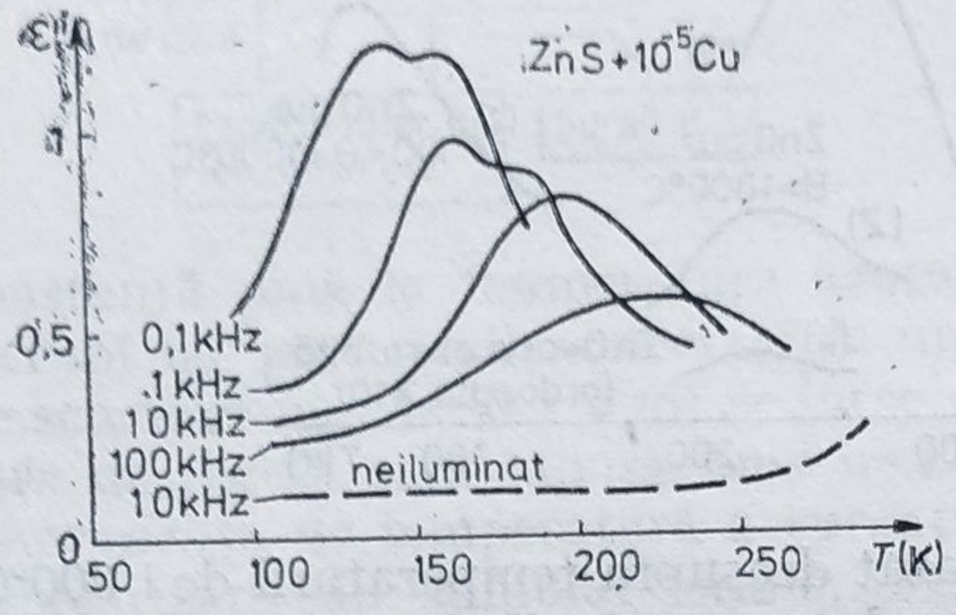


Fig. 5.13. — Spectrele de absorbție $\varepsilon''(\nu, T)$ pentru ZnS la întuneric (curba discontinuă) și la iluminare (curbele continui).

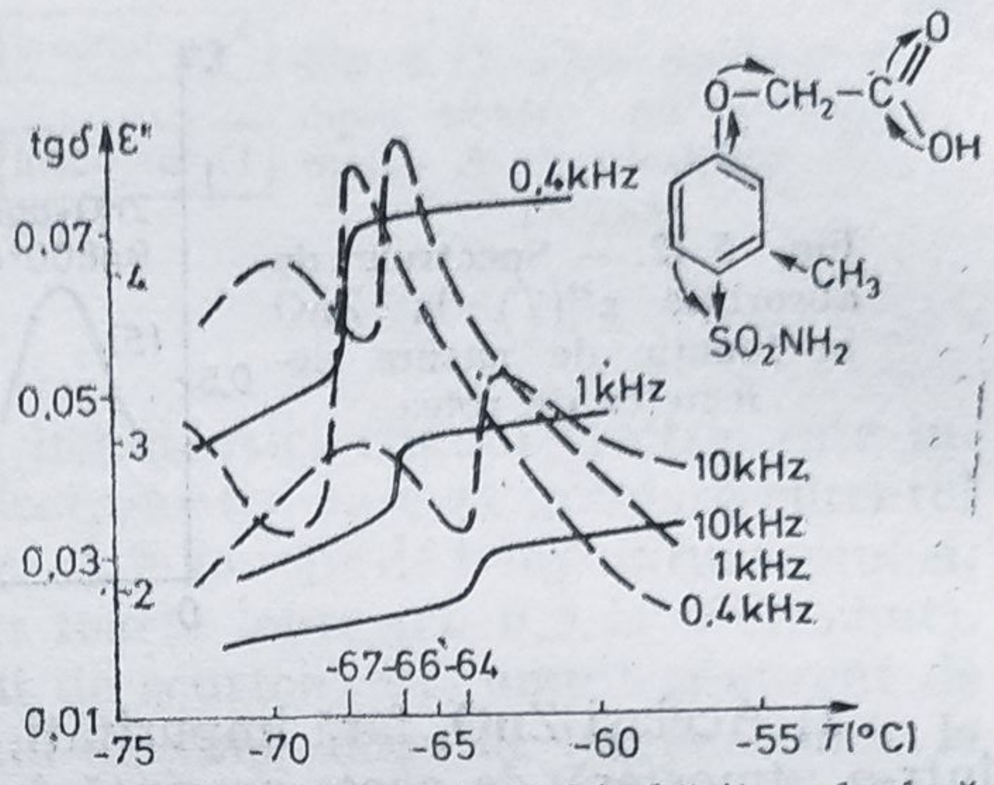


Fig. 5.14. — Influența schimbărilor de fază asupra spectrelor $\varepsilon'(T)$ și $\mathrm{tg}\delta$ (T) pentru derivații sulfamidați ai acizilor fenoxiacetici.

sulfamidați ai acizilor fenoxiacetici spectrele $\varepsilon'(\nu, T)$ și $\mathrm{tg}\delta$ (ν, T) corespund figurii 5.14, unde schimbările de fază și temperaturile la care au loc sînt puse precis în evidență. Datorită încălzirii și sub acțiunea cîmpului electric are loc o deplasare de electroni, care conduce la schimbarea structurii electronice a moleculei, cu formarea unei structuri limită în punctul critic (saltul brusc al mărimilor ε' și $\mathrm{tg}\delta$). Această structură este diferită de la un izomer la altul.

Un alt exemplu de schimbare de fază, determinată din curbele de variație ale lui ε' și $\mathrm{tg}\delta$, redat în figura 5.15, corespunde sistemului feritic $Ca\ Ni_{1-x}Fe_2O_4$, care pentru o anumită concentrație în ioni de calciu (pusă în evidență prin maxime ale lui $\varepsilon'(\nu)$ și minime ale lui $\mathrm{tg}\delta(\nu)$) trece dintr-un sistem spinelic monofazic într-un compus feritic plurifazic.

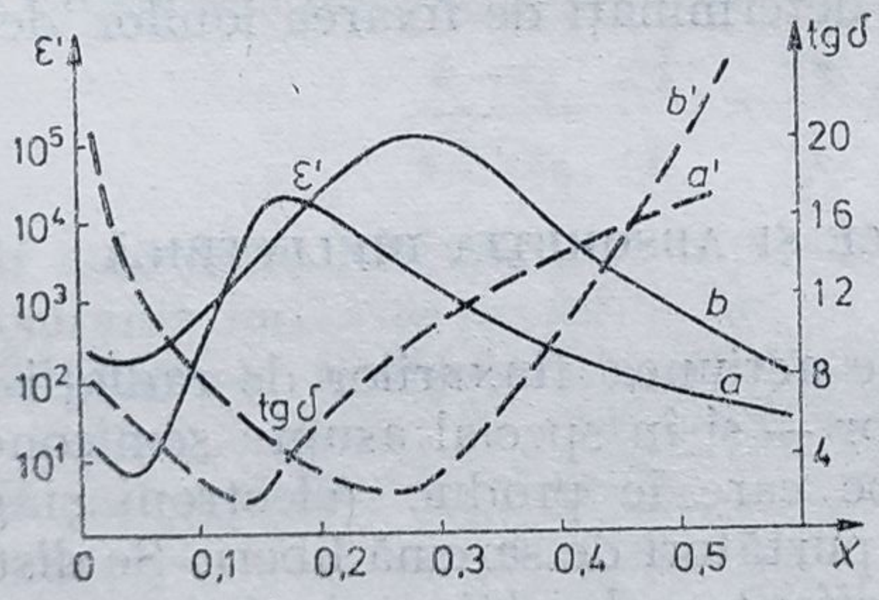


Fig. 5.15. — Schimbările de fază $\varepsilon'(x)$ și $\mathrm{tg}\delta(x)$ la ferita $Ca_xNi_{1-x}Fe_2O_4$: a, a' — eșantioane răcite lent, și b, b' — eșantioane răcite rapid.

5.1.7.5. SCHIMBĂRILE DE FAZĂ, ABSORBȚIA DIPOLARĂ ȘI DEFECTELE DE REȚEA LA FEROELECTRICI

Un caz important de schimbare de fază este și apariția feroelectricității, la care poziția maximului lui ε'' este practic independent de frecvența de măsură. Dar în cazul unor feroelectrici, cum sînt fosfații și arsenații alcalini

(fig. 5.16), peste schimbarea de fază, ce se manifestă printr-un maxim ascuțit a lui $\varepsilon'(T)$, se mai observă o creștere bruscă a lui $\varepsilon''(T)$, căreia îi corespunde un maxim pentru temperaturi cuprinse între 50 și 100 K, care se consideră că

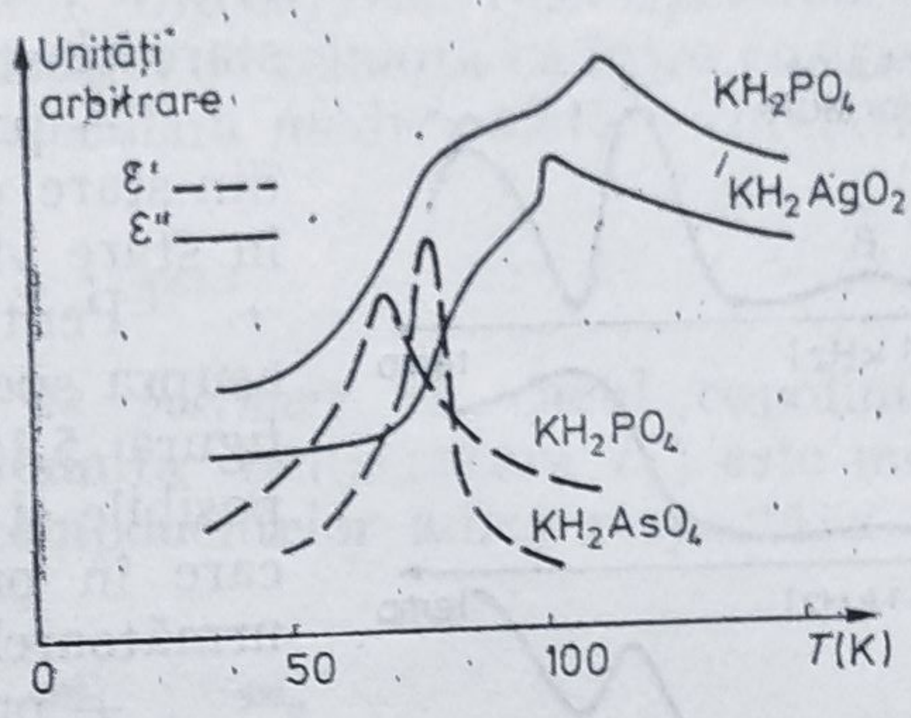


Fig. 5.16 — Schimbările de fază, absorbția dipolară și absorbția prin histereză dielectrică la KH_2PO_4 și KH_2AsO_4

este datorat suprapunerii a două fenomene: o *absorbție dipolară* și o *absorbție prin histereză dielectrică*. Aceste ultime fenomene apar și în cazul titanaților la temperaturi sub 30 K, la care însă, pentru temperaturi mai ridicate, în jur de $150 \div 200$ K, apar noi maxime de absorbție [$\varepsilon''(T)$] ce pun în evidență un fenomen total diferit de precedentul și care este legat de defectele de rețea ale titanaților. În figurile 5.17 *a* și *b* sînt redate maximile $\varepsilon''(T)$ ce corespund acestor două fenomene la TiO_3Ba.

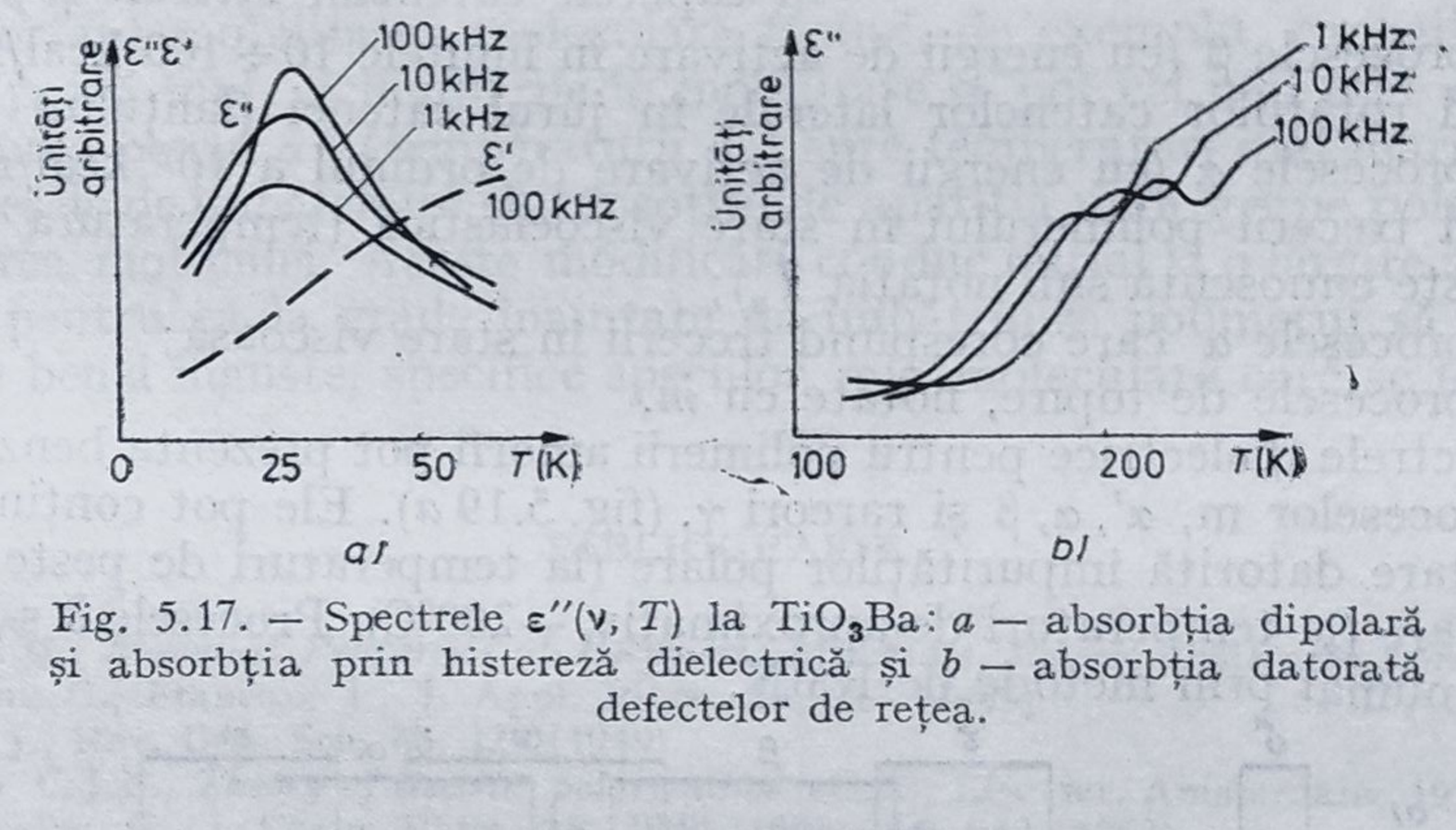


Fig. 5.17. — Spectrele $\varepsilon''(\nu, T)$ la TiO_3Ba: *a* — absorbția dipolară și absorbția prin histereză dielectrică și *b* — absorbția datorată defectelor de rețea.

5.1.8. SPECTROSCOPIA DIELECTRICĂ ÎN POLIMERI

Una din cele mai extinse aplicații actuale a spectroscopiei dielectrice este în studiul stării solide a polimerilor, atît pentru determinarea tranzițiilor de fază și a mobilității moleculare, cît și pentru urmărirea unor procese cum ar fi reticularea, îmbătrînirea și compoundarea sau amestecarea polimerilor.

5.1.8.1. CORELAREA SPECTRELOR DIELECTRICE CU STRUCTURA ȘI MODIFICĂRILE STRUCTURALE

Spectrele dielectrice de interes major în studiul polimerilor sînt cele care se referă la dependența de temperatură a curenților de depolarizare, constantei și pierderilor dielectrice. În figura 5.18 se prezintă aceste spectre pentru policlorura de vinil amorfă. Se observă evidențierea a trei procese, notate cu α', α și β și care sînt asociate cu structura polimerului, astfel:

— procesul β, pus în evidență prin banda de la temperaturi joase corespunde rotației legăturii C—Cl în jurul legăturilor C—C de pe lanțul principal,

— procesul α corespunde trecerii polimerului din starea amorfă într-o, stare elastică, iar

— procesul α′ este trecerea polimerului din stare elastică (de fapt vîscoelastică) în stare vîscoasă.

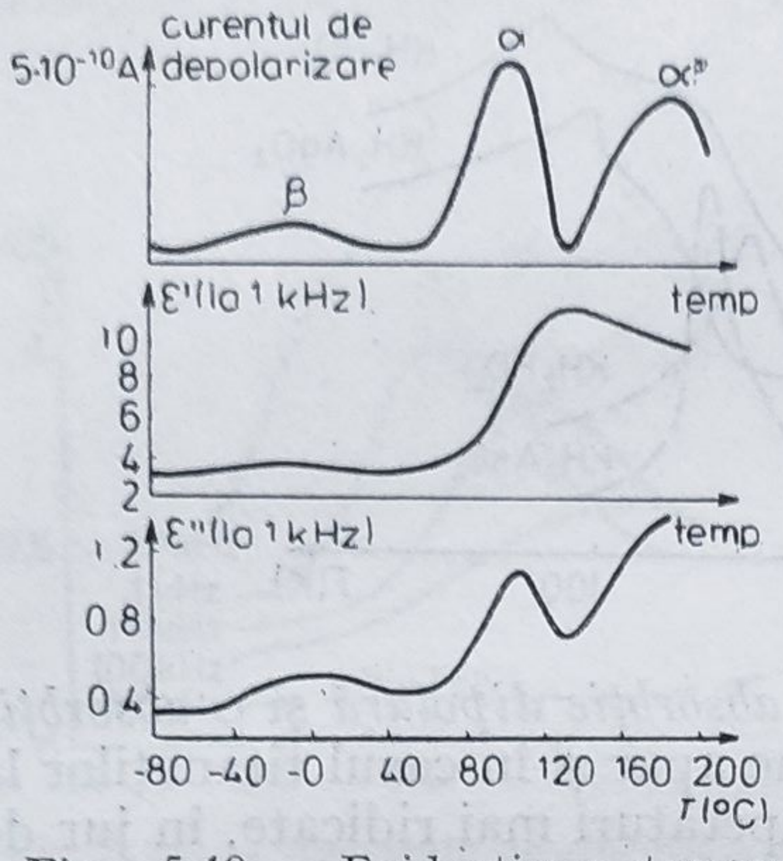


Fig. 5.18. — Evidențierea temperaturilor de tranziție în spectrele de depolarizare, dispersie și absorbție dielectrică în cazul policlorurii de vinil.

Pentru a avea o imagine mai completă asupra spectrelor dielectrice la polimeri, în figura 5.19 se prezintă tranzițiile de fază posibile și tipurile de mobilitate moleculară, care în ordinea creșterii temperaturii sînt următoarele:

— procesele δ (cu energii de activare de cîteva kcal/mol), care corespund vibrațiilor de întindere-comprimare a grupelor puțin polare din capetele de catene laterale și principală;

— procesele γ (cu energii de activare de ordinul a 10 kcal/mol), care corespund rotațiilor în jurul axelor proprii ale grupelor din capetele catenelor laterale și principală;

— procesele β (cu energii de activare în limitele $10 \div 100$ kcal/mol), care corespund rotațiilor catenelor laterale în jurul catenei (lanțului) principal;

— procesele α (cu energii de activare de ordinul a 10^2 kcal/mol), care corespund trecerii polimerului în stare vîscoelastică (temperatura corespunzătoare este cunoscută sub notația T_g);

— procesele α′ care corespund trecerii în stare vîscoasă;

— procesele de topire, notate cu *m*.

Spectrele dielectrice pentru polimerii amorfi pot prezenta benzi caracteristice proceselor m, α′, α, β și rareori γ. (fig. 5.19 *a*). Ele pot conține și benzi suplimentare datorită impurităților polare (la temperaturi de peste —100°C) sau nepolare (la temperaturi de aproximativ —200°C). Procesele δ s-au pus în evidență numai prin metode de RMN.

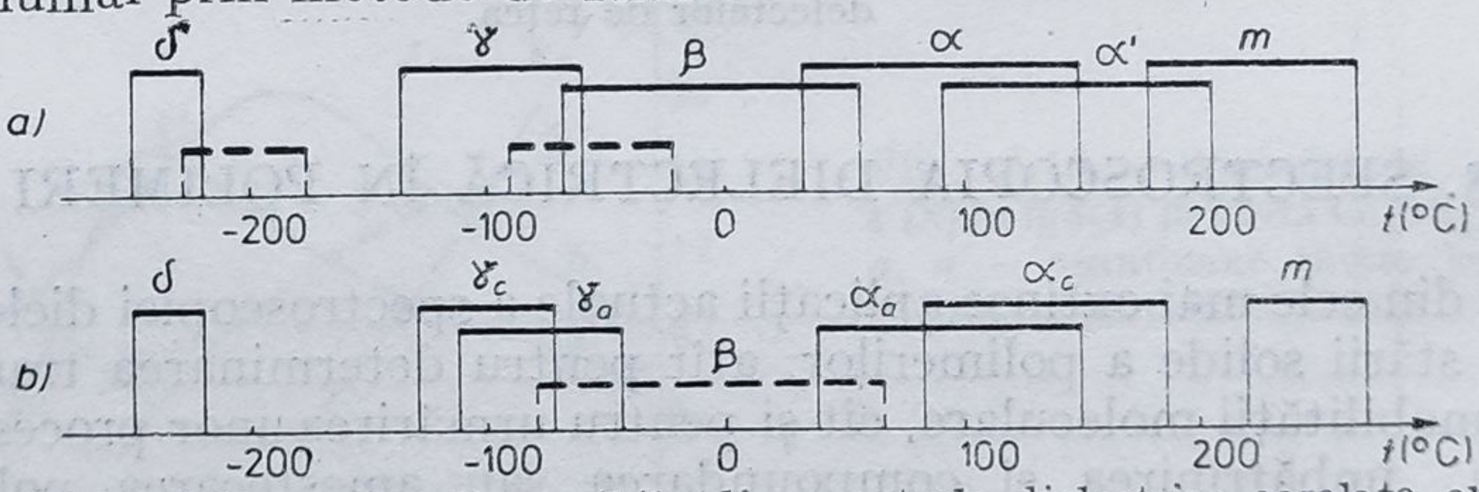


Fig. 5.19. — Benzile posibile din spectrele dielectrice corelate cu procesele de tranziție și mobilitate în polimerii amorfi (*a*) și respectiv cristalini (*b*).

Polimerii cristalini se caracterizează prin aceleași benzi ca și polimerii amorfi cu următoarele deosebiri: întrucît polimerii cristalini conțin totdeauna și fracțiuni amorfe, benzile proceselor α și γ apar dedublate (fig. 5.19 *b*). Pe de altă parte, structura cristalină fiind rigidă, rotațiile β sînt practic împiedicate. Din acest motiv benzile β apar în spectrele polimerilor cristalini numai în măsura în care ei sînt „impurificați" cu faze amorfe.

5.1.8.2. ALTE APLICAȚII ALE SPECTRELOR DIELECTRICE LA POLIMERI

a. *Corelarea cu masa moleculară.* Avînd în vedere originea benzilor, este de aşteptat ca poziția benzii α să depindă de lungimea lanțului principal, deci de masa moleculei polimerului. Într-adevăr din spectrele de tipul $\varepsilon''=\varepsilon''(\nu)$ s-a constatat în cazul acetatului de celuloză că între poziția benzii de frecvență cea mai joasă și masa moleculară medie există o corelație de tipul următor.

$$\nu \simeq 1/M^{2,5}.$$

b. *Copolimeri și amestecuri de polimeri.* În cazul copolimerilor s-a constatat că poziția benzii α (așa-numita temperatură T_g) este media ponderată a pozițiilor caracteristice componentelor adică respectă o relație de tipul

$$\frac{1}{T_g}=\frac{m_1}{T_{g_1}}+\frac{m_2}{T_{g_2}}, \tag{5.31}$$

unde m_1, m_2 sînt fracțiile molare ale componentelor. O astfel de proprietate este explicată prin constanța volumului liber. Dacă acesta este modificat, fie prin copolimerizare (ca în cazul copolimerului etilenă-propilenă), fie prin amestecare, atunci dependența lui T_g de compoziție nu mai este liniară ci prezintă un minim.

c) *Influența proceselor de reticulare și îmbătrînire.* Procesele de reticulare reduc important mobilitatea moleculară făcînd, de exemplu, ca polimerul să nu se mai poată topi. Schimbările în mobilitare se pot cel mai bine evidenția din deplasarea benzii α (temperaturii T_g) spre temperaturi mai mari.

Procesele de îmbătrînire sînt însoțite de apariția unor grupe polare și din fragmentarea moleculei. Aceste modificări conduc inițial la o lărgire a benzilor spectrale, pentru ca la grade înaintate de îmbătrînire polimerul să prezinte numeroase benzi înguste, specifice speciilor mic moleculare care se formează.

BIBLIOGRAFIE

1. Baird, E.M., *Electrical Properties of Polymeric Materials*, Plastic Institute, London, 1973.
2. Birnbaum, G., Franeau, J., J. Appl. Phys., **20**, 817 (1949).
3. Le Bot, J., Rev. Gen. Sci., **55**, 129 (1949).
4. Böttcher, C.J.F., *Theory of electric polarization* (ed. 2), Elsevier, Amsterdam, 1973.
5. Breckenridge, G., J. Chem. Phys., **16**, 1959 (1958); **18**, 913 (1960).
6. Bunget, I., Popescu, M., *Fizica dielectricilcr solizi*, Edit. științifică și enciclopedică, București, 1978.
7. Cole, S.K., Cole, H. R., J. Chem. Phys., **10**, 98 (1942).
8. Cole, H.R., Gross, M.P., Rev. Sci. Instr., **20**, 252 (1949).
9. Collins, E. A., Baras, J., Billmeyer, F.W. Jr., *Experiments in polymer science*, Wiley-Interscience, New-York, 1973.
10. McGrum, N. G., Read, B.E., Williams, G., *Anelastic and dielectric effects in polimeric solids*, Wiley, New York, 1967.
11. Cuming, R., J. Appl. Phys., **23**, 768 (1952).
12. Daniel, V.V., Dielectric Relaxation, Acad. Press, New York, 1967.
13. Elias, G.H., *Macromolecules*, vol. 1, Wiley, New York, 1977.
14. Field, F.R., J. Appl. Phys., **17**, 318 (1946); Gen. Radio Exp., **21**, 1 (1947).
15. Freymann, R.M., Le Bot, J., J. Phys. (1948).
16. Freymann, R., Soutif, M., *La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie*, Dunod, Paris, 1960.
17. Fröhlich, H., *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric lass* (ed. 2), Oxford Univ. Press, 1958.

18. Heading, P., *Dielectric Spectroscopy of polymers*, Hilger, Bristol, 1977.
19. Headvig, P., Zentai, G)., *Microwave study of chemical structures and reactions*, Akademiai Kiadova, Budapesta, 1969.
20. Headvig, P., *Dielectric depolarization spectroscopy, in magnetic Resonance in Chemistry and Biology* (Ed. J. Hercke și K. J. Adamic), Marcel Dekker, New York, 1973.
21. Headvig, P., *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Halsted Wiley-Interscience, New York, 1975, Akademiai Kiadovo, Budapesta, 1977.
22. Hill, N.E., Vaugham, W. E., Price, A. H., Davies, M., *Dielectric properties and molecular behavior*, Van Nostrand-Reinhold, New-York, 1969.
23. Von Hippel, R. A., *Les diélectriques et leurs applications*, Dunod Paris, 1961.
24. Von Hippel, R.A., *Dielectrics and Waves*, Wiley, New York, 1974.
25. Karasz, E.E., *Dielectric properties of polymers*, Plerum Press, New York, 1972.
26. Kirkwood, G.J., J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939).
27. Luca, E., Petrescu, V., Bărbulescu, N., Savin, Gh., Bul. Inst. Pol. Iași, VI (X), 3—2, 211 (1960).
28. Luca, E., Botez, Gh., Vasiliu, A., Bul. Inst. Pol. Iași, XIV (XVIII), 1—2 (1968).
29. Mathes, K.N., *Encyclopedie of Polymer Science and Technology* (vol. 5), Wiley-Interscience, New York, 1966.
30. Meinnel, H., J. Phys., **14**, 425 (1953); **15**, 124 (1954); **17**, 78 (1956).
31. Le Montaguer, J. Ann. Phys. (1960).
32. Le Montaguer, J., Arch. Sc. Geneve, **9**, 16 (1956); **10**, 18 (1957).
33. Nicula, Al., Pușkaș. F., *Dielectrici și feroelectrici*, Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
34. Odelewsky, V.I., *Physics of dielectrics*, Izv. Acad. Nauk SSSR, Moscova, 1960.
35. Onsager, L., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
36. Perepecico, I.I., *Vvedenie v fiziky polimerov*, Izdatelstvo „Himia", Moscova, 1978.
37. Petrescu, V., Luca, E., Savin, Gh., Bărbulescu, M., Bul. Inst. Pol. Iași, VI(X), 1—2, 211 (1960).
38. Robek, J. F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1980.
39. Rybner, J., *Tabeller til Brug red Losning of Lignined tgh* $(b + ja) = r\varphi$, Jul. Gjellrups, Copenhagen, 1943.
40. Rybner, J., *Nomograms of complex Hyperbolic Functions*, Jul. Gjellerups, Copenhagen 1943.
41. Roberts, S., von Hippel, R.A., J. Appl. Phys., **17**, 610 (1946).
42. Skanavi, G..I., *The physics of dielectrics at high fields*, Gostechthearizdat, Moscova, 1958.
43. Smyth, C.P., *Dielectric Behavior and structure* McGraw, Hill, New York, 1955.
44. Smith, J.W., *Electric Dipole Moments*, Butterworth, London, 1955.
45. Soutif, M., J. Phys., **10**, *61 D* (1949).
46. Taneev, B., *Physics of dielectric materials*, Mir. Publ. Moscova, 1975.
47. Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of polymer electrets*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
48. Vaugham, W.E., Smyt, C.P., Powels, J.G., *Measurement of Dielectric constant and loss*, in Physical methods of Organic Chemistry (editor A. Weissberger) vol. 1, partea III, 2553, Interscience, New York, 1960.
49. Van Vleck, J.H., *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, University Press, Oxford, 1932.

5.2. DIFUZIA LUMINII

Difuzia luminii este fenomenul de împrăștiere a radiațiilor luminoase de către particule de dimensiuni comparabile sau mult mai mici ca lungimea de undă a radiației. O condiție necesară pentru observarea acestui fenomen este ca mediul să fie neomogen, deci să conțină centri de difuzie. Astfel de centri sau particule difuzante pot fi moleculele unui gaz, microzonele de densitate diferită din lichide sau microzonele de densitate și concentrație diferită din soluții. Metodele de difuzia luminii au fost dezvoltate tocmai pentru studiul acestor centri de difuzie.

Se disting diverse tipuri sau experienţe de difuzia luminii, cum ar fi:

— difuzia elastică şi difuzia neelastică, după cum radiaţia difuzată are sau nu are aceeaşi lungime de undă cu radiaţia incidentă;

— difuzia pe particule mici şi difuzia pe particule mari, după cum dimensiunile centrilor de difuzie sînt în comparaţie cu lungimea de undă a radiaţiei difuzate (particulă mică însemnînd că are dimensiuni mai mici decît $\lambda/20$);

— difuzia observată la unghiuri mari, de regulă la 90°, şi difuzia observată la unghiuri mici (de $2° \div 10°$) dată de axa fasciculului incident;

— difuzia în lumină polarizată şi difuzia în lumină nepolarizată.

Majoritatea metodelor de difuzia luminii se bazează pe difuzia elastică (sau Rayleigh) observată în lumină nepolarizată.

În gaze, lichide pure şi soluţii de compuşi mic moleculari particulele difuzate sînt mult mai mici decît lungimea de undă. În soluţii de polimeri, însă, lanţul macromolecular are dimensiuni comparabile cu lungimea de undă. Conform teoriei, observarea difuziei pe particule mici poate fi făcută la orice unghi, dar din punct de vedere experimental este convenabil să se facă la unghiuri mari. Pe de altă parte, teoria difuziei pe particule mari conduce la relaţii similare cu teoria difuziei pe particule mici dacă unghiul de difuzie tinde către zero, deci aici observarea difuziei trebuie să se facă la unghiuri mici.

Metodele de difuzia luminii s-au dezvoltat în special pentru caracterizarea masei moleculare la polimeri unde apar complicaţii în plus datorită polidispersităţii acesteia. De regulă metodele utilizate în prezent permit determinarea unuia din următoarele tipuri de valori medii a masei moleculare:

$$\begin{aligned} &\text{— media numerică} && M_n = \Sigma c_i / \Sigma (c_i / M_i), \\ &\text{— media gravitaţională} && M_w = \Sigma c_i M_i / \Sigma c_i, \\ &\text{— media } Z && M_z = \Sigma c_i M_i^2 / \Sigma c_i M_i, \end{aligned} \tag{5.32}$$

unde c_i şi M_i sînt concentraţia masică şi respectiv masa moleculară a fracţiei i. Prin difuzia luminii la polimeri se determină masa M_w şi media Z a pătratului razei de graţie $<R^2>_z$ a lanţului fără să se poată aprecia dispersia maselor moleculare.

În continuare se va prezenta succesiv fenomenul de difuzie elastică şi utilizarea lui la gaze, lichide şi soluţii.

5.2.1. DIFUZIA ELASTICĂ PE PARTICULE MICI

5.2.1.1. GAZE IDEALE

Fenomenul de difuzia luminii este rezultatul acţiunii cîmpului electric al radiaţiei asupra particulelor difuzate. Acesta, avînd expresia

$$E = E_0 \cos 2\pi(\nu t - n_0 x/\lambda), \tag{5.33}$$

unde x este distanţa sursă-particulă iar n_0 indicele de refracţie al mediului, induce particulei difuzante dipolul electric

$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi(\nu t - n_0 x/\lambda), \tag{5.34}$$

unde α este polarizabilitatea particulei. Fiind variabil în timp, acest dipol se comportă ca o sursă secundară de radiaţii, suma radiaţiilor tuturor dipolilor fiind de fapt radiaţia difuzată. Se demonstrează uşor că un dipol ele-

mentar crează la distanța r un cîmp electric avînd expresia

$$E_s = \frac{\sin\theta_1}{\bar{c}^2 r} \cdot \frac{d^2 p}{dt^2} = \frac{4\pi^2 \nu^2 \alpha E_0}{\bar{c}^2 r} \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{n_0 x}{\lambda}\right) \cdot \sin\theta_1, \tag{5.35}$$

unde θ_1 este unghiul dintre vectorul de poziție $\boldsymbol{r}$ și axa dipolului, iar $\bar{c}$ — viteza luminii în mediul respectiv.

Avînd drept componentă electrică cîmpul E_s radiația difuzată va avea intensitatea I_D proporțională cu E_s^2, astfel încît va respecta relația

$$\frac{I_D}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2\theta_1}{\lambda^4 r^2}, \tag{5.36}$$

unde $\lambda = \bar{c}/\nu$ iar I_0 este intensitatea radiației incidente. Considerînd relația dintre polarizabilitatea α și indicele de refracție n, anume $n^2 - 1 = 4\pi\alpha N$, unde N este numărul de particule (molecule) din unitatea de volum, și faptul că pentru un gaz diluat $n = 1$, se arată că

$$\alpha = \frac{c}{2\pi N} \cdot \frac{dn}{dc} = \frac{M}{2\pi N_A} \cdot \frac{dn}{dc}, \tag{5.37}$$

unde c este concentrația masică a gazului, M — masa unui mol de gaz iar N_A numărul lui Avogadro. Utilizînd această relație în expresia (5.36) și înmulțind membrul doi cu densitatea de molecule, rezultă că aportul unității de volum de gaz la radiația difuzate satisface relația următoare:

$$\frac{I_D}{I_0} = \frac{4\pi^2 Mc \sin^2\theta_1}{N_A \lambda^4 r^2}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2. \tag{5.38}$$

Conform raționamentului de pînă aici, expresia (5.38) corespunde radiației plan polarizate, cînd dipolii induși sînt paraleli între ei. Distribuția unghiulară a radiației difuzată în acest caz este dată de factorul $\sin^2\theta_1$ și arată ca în figura 5.20*a*.

Majoritatea măsurătorilor de difuzia luminii se fac însă în lumină nepolarizată, unde raportul I_D/I_0 are expresia

$$\frac{I_D}{I_0} = \frac{2\pi^2 Mc(1 + \cos^2\theta)}{N_A \lambda^4 r^2}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2, \tag{5.39}$$

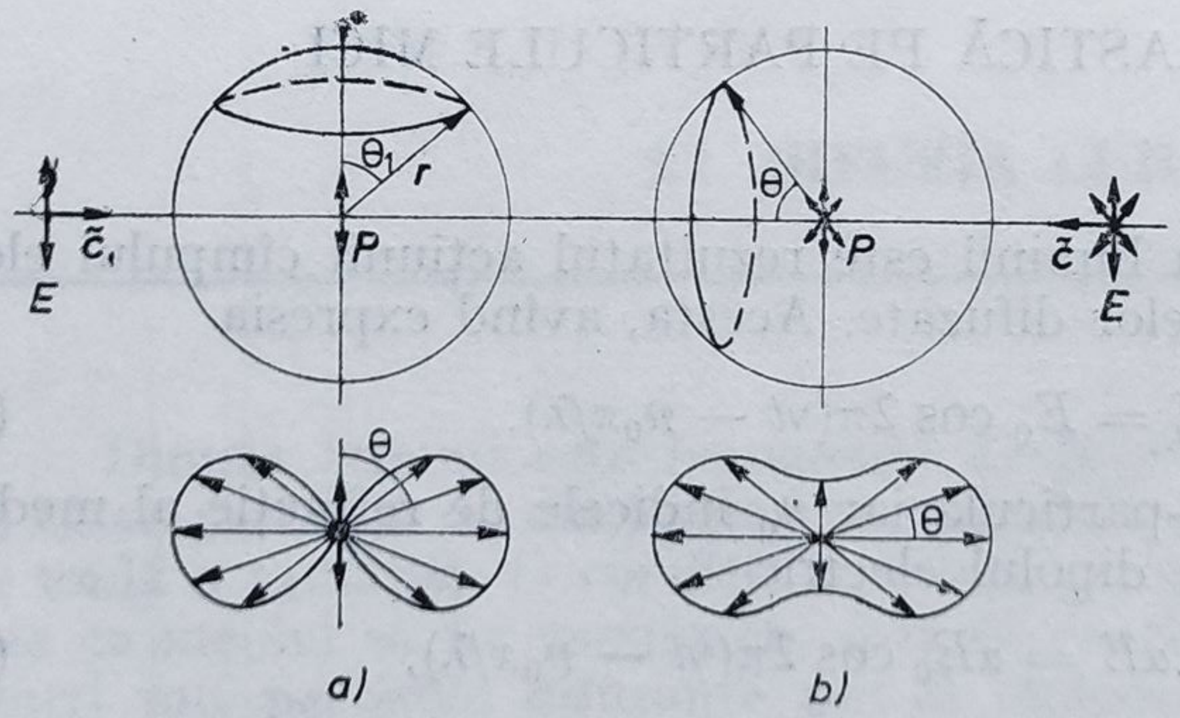


Fig.5.20. — Distribuția unghiulară a radiației difuzate, cînd radiația incidentă este plan polarizată (*a*) și respectiv nepolarizată (*b*).

iar distribuția unghiulară a intensității radiației difuzate arată ca în figura 5.20*b*.

Expresia (5.39) reflectă posibilitatea determinării masei moleculare a gazului și faptul că pentru un efect de difuzie mai pronunțat este indicat să se utilizeze partea dinspre ultraviolet a spectrului vizibil.

În aplicațiile practice, în locul raportului I_D/I_0 se utilizează raportul Rayleigh definit prin expresia

$$R_0 = \frac{I_D r^2}{I_0(1 + \cos^2\theta)}, \tag{5.40}$$

astfel că în cazul gazelor ideale este valabilă relația

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 Mc}{N_A \lambda^4}\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c}\right)^2. \tag{5.41}$$

5.2.1.2. CRISTALE TRANSPARENTE

Particulele difuzante fiind fixate rigid, radiația difuzată în cristale este anihilată de către fenomenele de interferență. Aceasta se explică simplu prin aceea că centrele de difuzie se pot astfel împerechea încît radiațiile lor să ajungă la punctul de observare cu un defazaj de $\lambda/2$. De altfel, ecuația Bragg, $\sin\theta' = \lambda/2d$, care dă valorile unghiului θ' la care interferența este „constructivă", nu are soluții pentru $\lambda \gg d$, unde d este distanța dintre centrele de difuzie.

5.2.1.3. DIFUZIA ÎN LICHIDE PURE

Pozițiile relative ale moleculelor lichidelor sînt mai fixe decît în gaze dar mai puțin fixe decît în solide. Datorită mișcării de agitație termică densitatea în volumul unui lichid este uniformă numai în medie pe intervale lungi de timp. Pe intervale scurte, comparabile cu durata parcursului luminii prin probă, vor exista microzone de densități diferite, deci de indici de refracție diferiți. Aceste fluctuații de densitate vor anula efectele distructive ale interferențelor, astfel că lichidele se caracterizează prin fenomene de difuzie luminoasă, conform relației

$$R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} kT\beta\left(n\rho\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)^2, \tag{5.42}$$

unde ρ este densitatea iar β — compresibilitatea izotermă (adiabatică, după unele lucrări).

5.2.1.4 DIFUZIA ÎN SOLUȚII

Radiația difuzată este în soluții mai intensă decît în lichide pure întrucît aici ea este cauzată atît de fluctuațiile de densitate, cît și de fluctuațiile de concentrație, ultimele avînd rol predominant. În ipoteza că moleculele solvite sînt mici, se demonstrează relația

$$R_0 = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \cdot \frac{RTc\, n_0^2}{N_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)^{-1}, \tag{5.43}$$

unde P este presiunea osmotică, c — concentrația masică iar n_0 — indicele de refracție al solventului.

În soluțiile reale moleculele nu sînt independente astfel că presiunea osmotică satisface ecuația

$$P/cRT = 1/M + Bc + Dc^2 + \ldots, \tag{5.44}$$

unde B și D sînt coeficienții viriali, secund și terț, care măsoară abaterea față de soluțiile ideale. Calculînd dP/dc conform relației (5.44), expresia raportului Rayleigh pentru soluții reale devine

$$R_0 = \frac{2\pi^2 n_0^2 c}{\lambda^4 N_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \cdot \frac{1}{1/M + 2Bc + 3Dc^2}, \tag{5.45}$$

care cu constanta $K = (2\pi^2 n_0^2/N_A\lambda^4) \cdot (\partial n/\partial c)^2$ ia în primă aproximație forma

$$Kc/R_0 = 1/M + 2Bc. \tag{5.46}$$

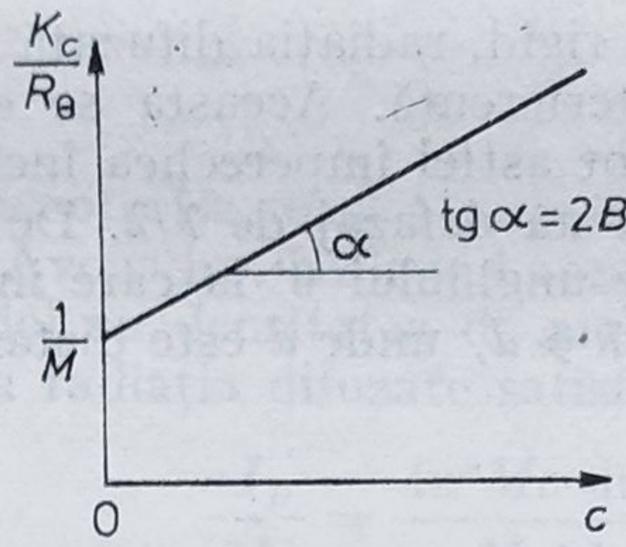


Fig. 5.21. — Prelucrarea datelor de difuzia luminii în cazul soluțiilor de compuși micmoleculari.

Această relație arată clar posibilitatea determinării atît a masei moleculare M cît și a coeficientului virial secund B utilizînd reprezentarea grafică a produsului Kc/R_θ în funcție de concentrația c, conform figurii 5.21. De notat că aceste determinări se fac la un singur unghi de difuzie, de regulă la $\theta = 90°$.

În plus, relația (5.45) reflectă și faptul că, în cazul cînd compusul solvit are masa moleculară dispersă, masa moleculară determinată conform procedeului din figura 5.21 este chiar M_w

$$\frac{1}{M} \simeq \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{K\Sigma c_i}{\Sigma R_\theta^i} = \frac{K\Sigma c_i}{K\Sigma c_i M_i} = \frac{\Sigma c_i}{\Sigma c_i M_i} = \frac{1}{M_w}.$$

5.2.2. DIFUZIA ELASTICĂ PE PARTICULE MARI. SOLUȚII DE POLIMERI

Lanțurile macromoleculare au în soluție cel puțin o dimensiune comparabilă cu lungimile de undă din domeniul vizibil. Aceasta face ca o parte din radiațiile difuzate de centre de pe același lanț să fie în antifază, deci intensitatea totală a radiației difuzate va fi mai mică decît în cazul soluțiilor de molecule mici. Acest efect este descris prin parametrul

$$P(\theta) = I_D(\text{particule mici})/I_D(\text{particule mari}), \tag{5.47}$$

care poate fi mult mai mic decît 1 cînd θ este mare, dar care tinde către valoarea 1 cînd θ tinde către 0°.

În aceste condiții rezultă că relația (5.46) se aplică și la soluțiile de polimeri dacă în membrul întîi se consideră $K_0 R_{0^\circ}$. Raportul R_{0° se obține practic prin măsurători la unghiuri de difuzie mici și făcînd extrapolarea la $0 = 0^\circ$, adică relația (5.46) ia forma

$$\lim_{0 \to 0} \frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{M} + 2\,Bc. \tag{5.48}$$

Considerînd și expresia parametrului $P(\theta)$, s-a găsit și următoarea relație

$$\lim_{c \to 0} \frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{M}\left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right), \tag{5.49}$$

unde R_G este media patratică a razei de girație a particulei, în speță a lanțului macromolecular.

Prelucrarea datelor în acest caz, în scopul efectuării limitelor din relațiile (5.48) și (5.49), se face prin metoda grafică propusă de Zimm (fig. 5.22) în care se reprezintă produsul Kc/R_θ în funcție de $(c + \sin^2 \theta/2)$.

Se poate arăta ușor că laturile dinspre axele de coordonate ale paralelogramului astfel obținut au ecuațiile (5.48) și (5.49). Ambele laturi intersectează ordonata la $1/M_w$, iar din pantele lor se pot determina coeficientul virial secund B și raza medie de girație R_G (de fapt media Z a patratului ei).

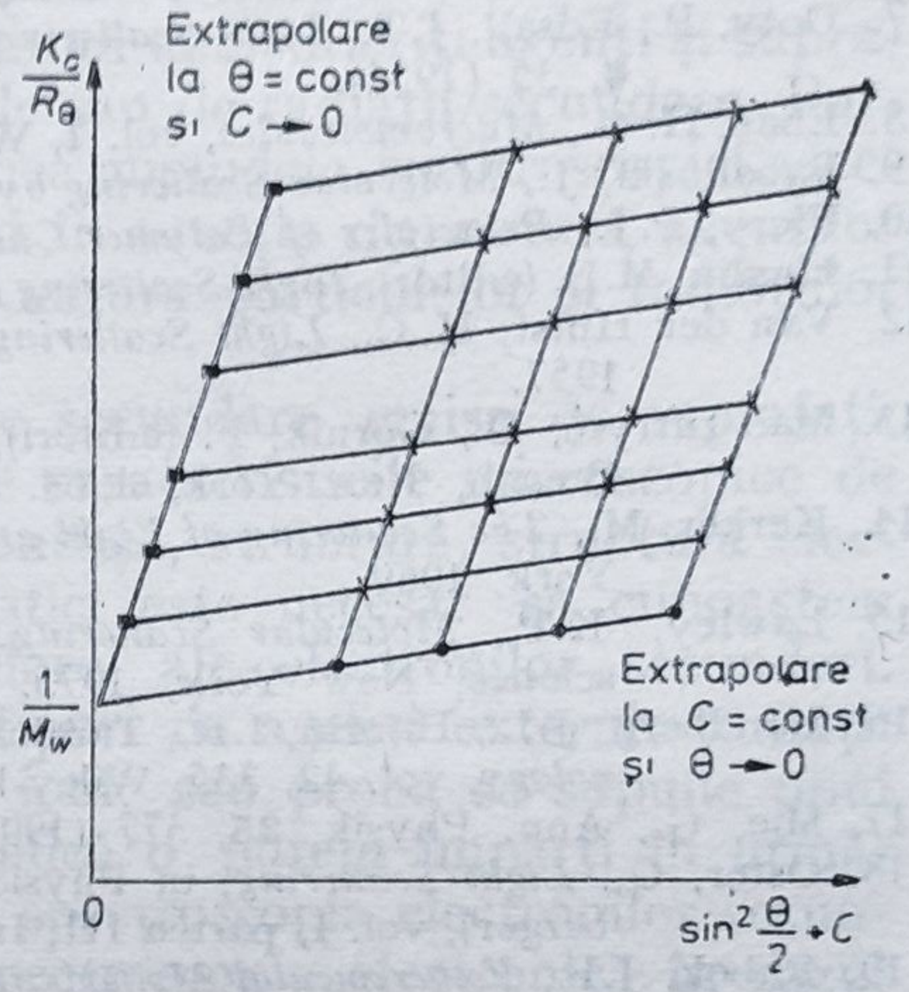


Fig. 5.22. — Prelucrarea prin procedeul Zimm a datelor de difuzia luminii la soluții de compuși macromoleculari.

5.2.3. ASPECTE EXPERIMENTALE

Schema de principiu a unui aparat clasic de difuzia luminii este prezentată în figura 5.23. Sursa de lumină utilizată frecvent este descărcarea în vapori de mercur, anume radiațiile cu lungimile de undă de 4 538 Å sau 5 461 Å. Măsurarea radiației se face cu ajutorul fotomultiplicatoarelor iar trapa pentru radiațiile nedifuzate este necesară pentru evitarea reflexiilor

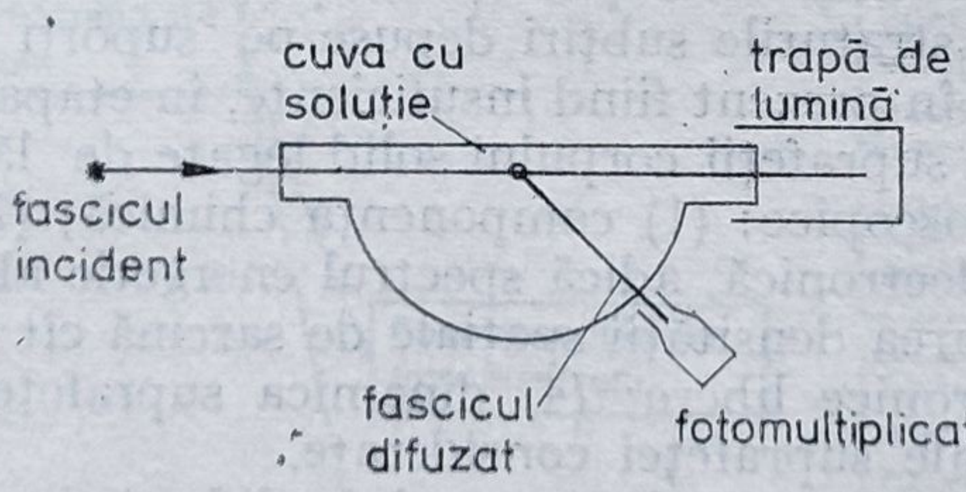


Fig. 5.23. — Schema de principiu a unui aparat de difuzia luminii.

acesteia. Parametrii r și volumul cuvei sînt constante de aparat, iar $(\partial n/\partial c)_{T;p}$ se determină cu un refractometru diferențial utilizînd aceeași lungime de undă ca în măsurătorile de difuzie. Calculul raportului R_θ se face luînd în considerare contribuția solventului.

BIBLIOGRAFIE

1. Billmeyer, F. W. Jr., *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
2. Cabannes, J., *La diffusion moleculaire de la lumière*, Université de France, Paris, 1929.
3. Cassasa, E. F., Eisenberg, H., Adv. Protein Chem., **19**, 287 (1964).
4. Cassasa, E. F., Berry, G.C., *Light Scattering from Solutions of Macromolecular*, in Polymer Molecular Weights (editor P.E. Slade), partea I, Maricel Dekker, New York, 1975.
5. Conard, J., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 8, 231, Wiley-Interscience, New York, 1968.
6. Debye, P., Ann. Physik, **30**, 59 (1909); **46**, 809 (1915);
   J. Applied Phys., **17**, 392 (1946);
   J. Phys. and Colloid Chem., **51**, 18 (1947).
7. Doty, P., Edsall, J.T., *Light Scattering in Protein solutions*, in Advances in Protein Chem., **6**, 35 (1951).
8. Elias, H. G., *Macromolecules*, vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1977.
9. Fabelinski, J., *Molecular Scattering by Light*, Plenum Press, New York, 1968.
10. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Cornell, 1953.
11. Huglin, M.B. (editor), *Light Scattering from Polymer Solutions*, Acad. Press, London, 1972.
12. Van der Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, 1957.
13. Mac Intryre, D., Gornik, F. (editori), *Light Scattering from Dilute Solutions*, Gordon and Breach, New York, 1964.
14. Kerker, M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Acad. Press, New York, 1969.
15. Lawley, K.P., *Molecular Scattering: Physical and Chemical Applications*, Wiley-Interscience, New York, 1975.
16. Lundberg, J.L., Hardin, I.R., Tamioka, M.K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 12, 335, Wiley-Interscience, New York, 1970.
17. Mie, G., Ann. Physik, **25**, 377 (1908).
18. Oster, G., *Light Scattering*, in Physical Methods in Organic Chemistry (editor A. Weissberger), vol. I, partea III, Interscience Publ. Inc., New York, 1960.
19. Rabek, J.F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1980.
20. Smoluchowski, M., Ann. Physik, **25**, 205 (1908); Phil. Mag., **23**, 165 (1912).
21. Stacey, KA., *Light Scattering in Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1956.
22. Strutt, J.W. (Lord Rayleigh), Phil. Mag., **12**, 81 (1881).
23. Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley-Interscience, New York, 1961.
24. Zimm, B.H., J. Phys. and. Colloid Sci., **54**, 1306 (1950); J. Chem. Phys., **16**, 1099 (1948).

5.3. METODE ALE SPECTROSCOPIEI DE ELECTRONI

5.3.1. CLASIFICAREA METODELOR SPECTROSCOPIEI DE ELECTRONI

Tehnologiile moderne folosesc destul de des procesele de interacțiune ce au loc între diferite gaze și lichide cu suprafața corpului solid, cu unele suprafețe mai interioare sau cu straturile subțiri depuse pe suporți diferiți. Cercetările ce s-au efectuat pînă în prezent fiind insuficiente, în etapa actuală se efectuează cercetări complete a suprafeții corpului solid legate de lămurirea următoarelor caracteristici microscopice: (1) componența chimică; (2) structura geometrică; (3) structura electronică, adică spectrul energetic al stărilor electronilor de valență, cu indicarea densității spațiale de sarcină cît și structura energetică a stărilor electronice libere; (4) dinamica suprafeței, adică date despre oscilațiile termice ale suprafeței considerate.

Studierea proceselor ce au loc la suprafața corpului solid este importantă deoarece atomii ce alcătuiesc straturile superficiale ale corpurilor solide se găsesc în stări și condiții deosebite față de restul corpului. Din acest motiv caracteristicile microscopice, enumerate mai sus, ale suprafeței sînt diferite de cele de volum.

Studierea suprafeței corpului solid prezintă importanță deoarece suprafețele corpurilor solide sînt folosite ca sursă pentru obținerea fasciculelor electronice, cum ar fi: fotomultiplicatorii, dispozitivele ce permit topirea folosind fascicule de electroni, dispozitivele de transformare a energiei termice în energie electrică etc. La suprafața corpului solid pot avea loc următoarele procese atomice: adsorbția și desorbția atomilor și moleculelor, disocierea moleculelor, migrarea particulelor atomice pe suprafață, difuzia unor particule atomice în volum (spre interiorul corpului solid), reacții chimice la suprafața corpului solid etc.

Metodele experimentale de studiu a suprafeței corpului solid se bazează pe punerea în evidență a rezultatului interacțiunii unor diferiți agenți și suprafața corpului cînd se emit fluxuri de particule sau de radiații secundare. Pornind de la aceste considerente putem clasifica metodele spectroscopiei electronice de studiu a suprafeței corpului solid în funcție de natura agenților trimiși asupra suprafeței, sau în funcție de natura particulelor și radiațiilor secundare emise de către aceasta.

În spectroscopia electronică, particulele secundare emise de suprafață sînt electronii care poartă informații despre caracteristicile microscopice de bază ale suprafeței corpului solid ca: componență, structură, structura electronică etc. Pentru a afla aceste caracteristici este necesar să cunoaștem spectrele energetice și distribuțiile unghiulare ale electronilor secundari.

Întrucît se folosesc, de obicei, patru tipuri de agenți externi: radiații electromagnetice, flux de electroni, flux de ioni, sau proba se supune unui cîmp electric puternic, spectroscopia electronică o putem împărți în următoarele părți: spectroscopia de fotoelectroni, spectroscopia electronilor secundari, spectroscopia de electroni și ioni și spectroscopia electronică în cazul folosirii unor cîmpuri electrice puternice. În figura 45.24 sînt date metodele

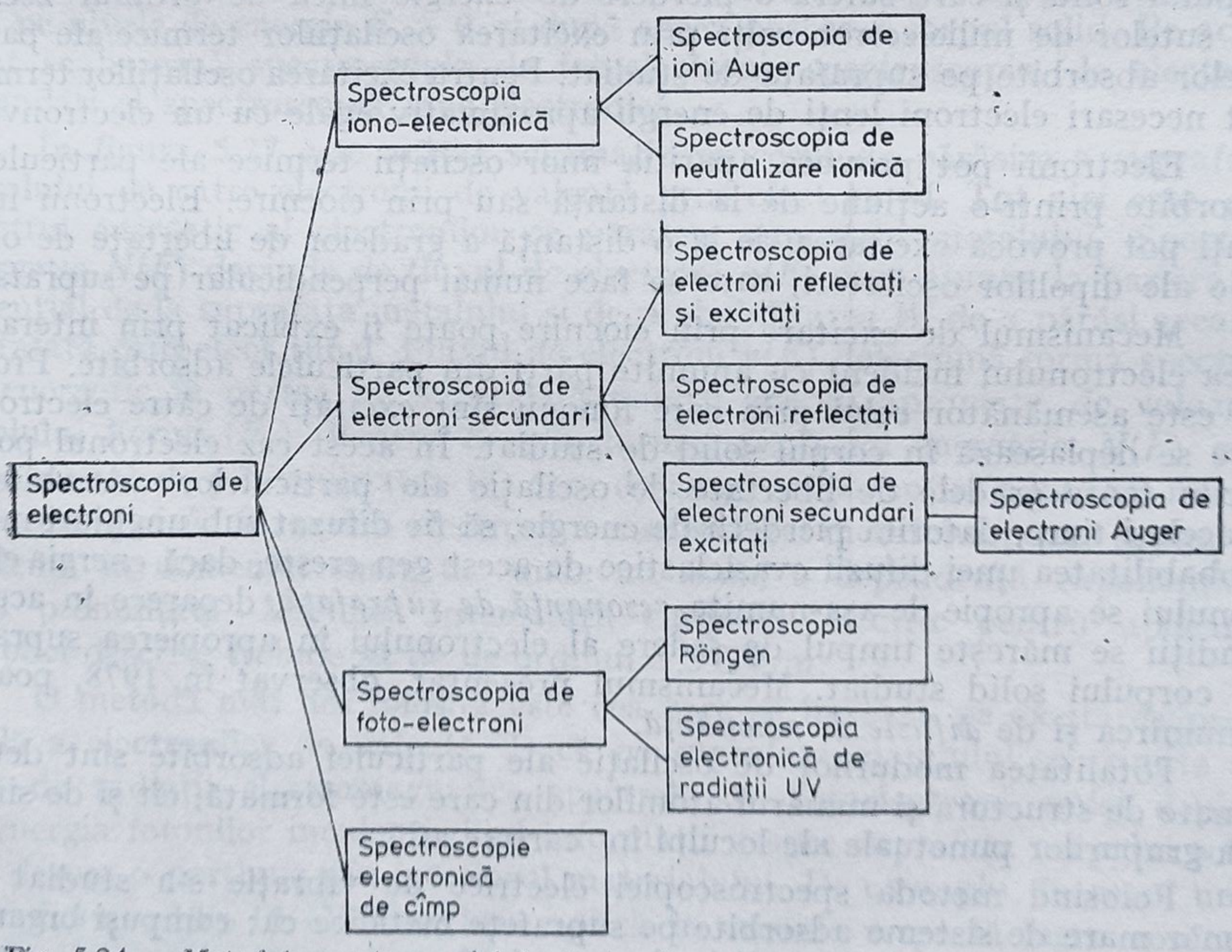


Fig. 5.24. — Metodele spectroscopiei de electroni pentru studiul suprafeței corpului solid.

spectroscopiei de electroni pentru studiul suprafeței corpului solid, iar în figura 5.25 sînt date metodele spectroscopiei de electroni reflectați.

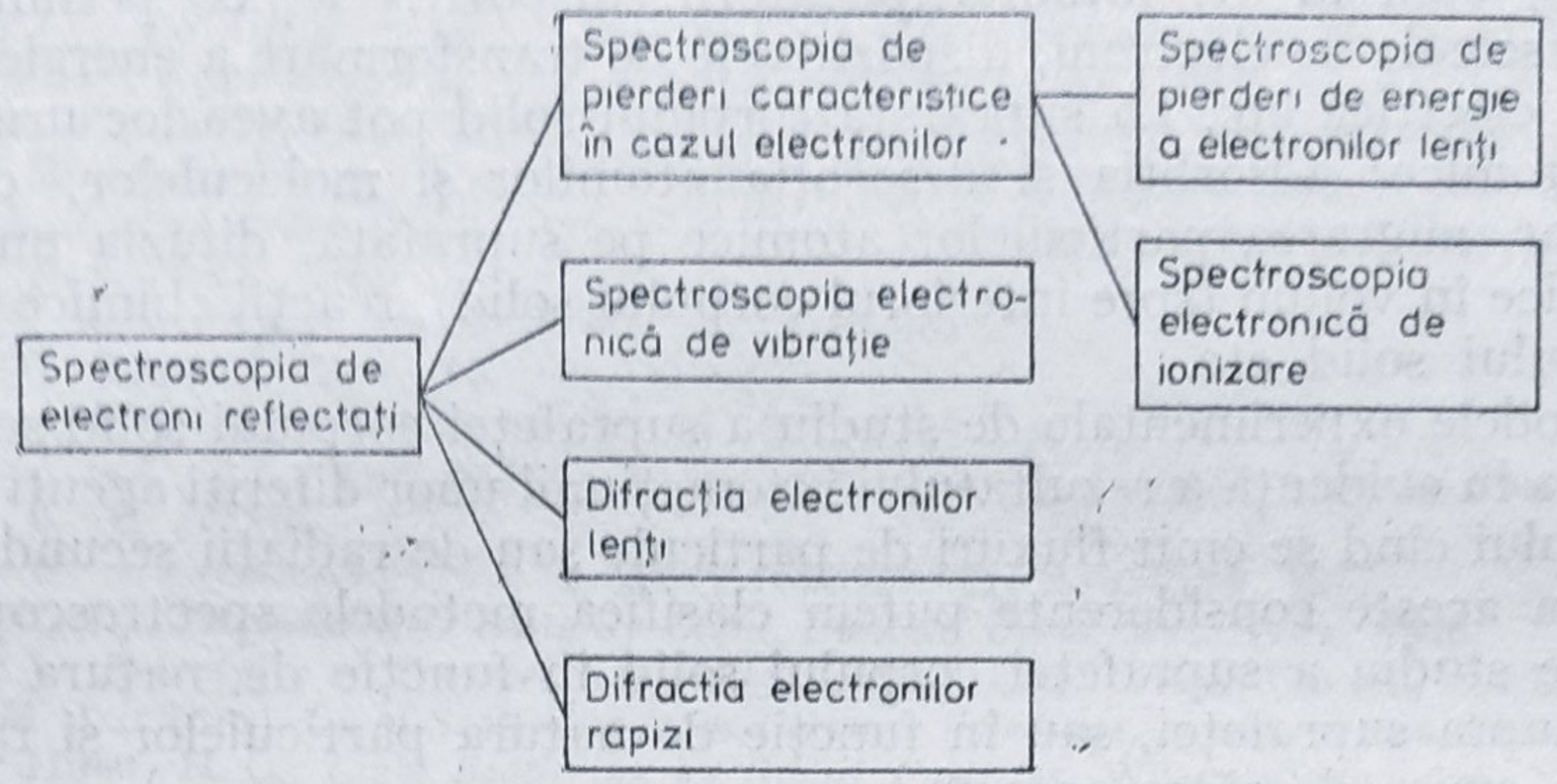


Fig. 5.25. — Metode ale spectroscopiei de electroni reflectați.

5.3.2. STRUCTURA ȘI DINAMICA SUPRAFEȚEI CORPULUI SOLID

Informațiile despre structura suprafeței corpului solid, cît și despre caracteristicile dinamice ale acesteia le obținem prin studierea fenomenelor determinate de modul de dispunere a atomilor în straturile superficiale ale corpului solid.

Metoda spectroscopiei electronice de vibrație constă în cercetarea spectrelor energetice ale electronilor reflectați cvasielastic de către suprafața corpului solid și care suferă o pierdere de energie mică de ordinul zecilor sau sutelor de milielectronivolți prin excitarea oscilațiilor termice ale particulelor absorbite pe suprafața de studiat. Pentru excitarea oscilațiilor termice sînt necesari electroni lenți de energii aproximativ egale cu un electronvolt.

Electronii pot provoca apariția unor oscilații termice ale particulelor adsorbite printr-o acțiune de la distanță sau prin ciocnire. Electronii incidenți pot provoca excitarea de la o distanță a gradelor de libertate de oscilație ale dipolilor oscilatori, care se face numai perpendicular pe suprafață.

Mecanismul de excitare prin ciocnire poate fi explicat prin interacțiunea electronului incident cu anumite părți din particulele adsorbite. Procesul este asemănător celui prin care fononii sînt excitați de către electronul care se deplasează în corpul solid de studiat. În acest caz electronul poate excita toate gradele de libertate de oscilație ale particulelor adsorbite și în același timp, datorită pierderii de energie, să fie difuzat sub unghiuri mari. Probabilitatea unei difuzii cvasielastice de acest gen crește, dacă energia electronului se apropie de așa-numita *rezonanță de suprafață*, deoarece în aceste condiții se mărește timpul de ședere al electronului în apropierea suprafeței corpului solid studiat. Mecanismul prezentat, observat în 1978, poartă denumirea și de *difuzie de rezonanță*.

Totalitatea modurilor de oscilație ale particulei adsorbite sînt determinate de structura și numărul atomilor din care este formată, cît și de simetria grupurilor punctuale ale locului în care se află.

Folosind metoda spectroscopiei electrice de vibrație s-a studiat un număr mare de sisteme adsorbite pe suprafețe metalice ca: compuși organici în stare de vapori, reacții catalitice la suprafață etc.

În figura 5.26 sînt arătate spectrele energetice ale electronilor care au suferit ciocniri cvasielastice pe o suprafață de wolfram în care au fost adsorbite molecule de CO.

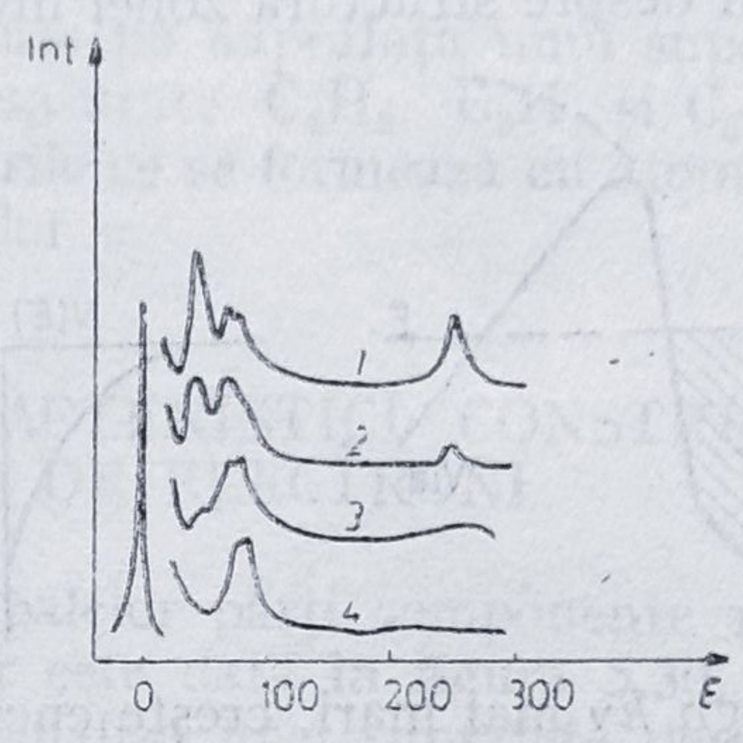


Fig. 5.26. — Spectrele energetice de electroni reflectați cvasielastic de suprafețele de wolfram pe care au fost adsorbite molecule de CO.

Spectroscopia electronică de vibrație a fost folosită mai puțin pentru cercetarea suprafețelor corpului solid fără impurități, adică pentru obținerea spectrelor energetice ale fononilor de la suprafața corpului solid.

În cazul metodei directe de studiu a structurii electronice a suprafeței corpului solid există două procese de excitare a electronilor de valență pentru a fi aduși în stare de a părăsi suprafața materialului. Dacă în apropierea suprafeței corpului solid creem un cîmp electric puternic electronii de valență pot să părăsească materialul din stările de bază. Cîmpul electric puternic permite electronilor de valență să părăsească suprafața prin efect tunel. La al doilea procedeu de acțiune asupra electronilor de valență, inițial aceștia sînt excitați pe nivele de energie $E > 0$ și după aceea păsăsesc corpul solid. Pe acest efect se bazează spectroscopia de fotoelectroni, spectroscopia de electroni secundari și spectroscopia iono-electronică.

În figura 5.27 este arătat schematic procesul de părăsire a suprafeței metalului de către electronii de valență prin efect tunel. Tot aici este dat spectrul energetic al electronilor ce părăsesc suprafața metalului. Spectrul energetic $N(E)$ depinde de fluxul de electroni $n(E)$ care ajunge la bariera de potențial de la suprafața metalului și de probabilitatea W de a părăsi această suprafață prin efect tunel. Fluxul de electroni $n(E)$ determină forma spectrului energetic în partea lui superioară pentru energii apropiate de valoarea nivelului Fermi (E_F). Pentru $E < E_F$ forma spectrului energetic $N(E)$ este determinată de probabilitatea W, care descrește exponențial odată cu micșorarea energiei E. Structura electronică a suprafeței metalului poate fi pusă în evidență în domeniul energetic unde nu avem o dependență exponențială prea pronunțată. Mărimea intensității cîmpului electric pentru aplicarea metodei descrise trebuie să fie de ordinul a 3 GV/m.

O metodă mai des folosită este cea care se bazează pe excitarea prealabilă a electronilor de valență. Dacă pe suprafața metalului se trimite un flux de radiații electromagnetice spectrele de fotoelectroni emiși depind de energia fotonilor incidenți dînd informații despre suprafața corpului solid sau despre o porțiune din interiorul materialului. De exemplu, în cazul unor energii $h\nu = 10 \div 15$ eV absorbția optică în cristale respectă legea conform căreia electronii pot să absoarbă fotoni numai în cazul unor tranziții interzonale directe, cu conservarea cvasiimpulsului.

În figura 5.27 este arătat spectrul energetic al electronilor fotoexcitați, care depinde de structura stărilor inițiale și finale ale electronilor cît și de probabilitățile de tranziție dintre aceste stări, adică spectrul energetic conține informații despre structura zonei investigată a corpului solid.

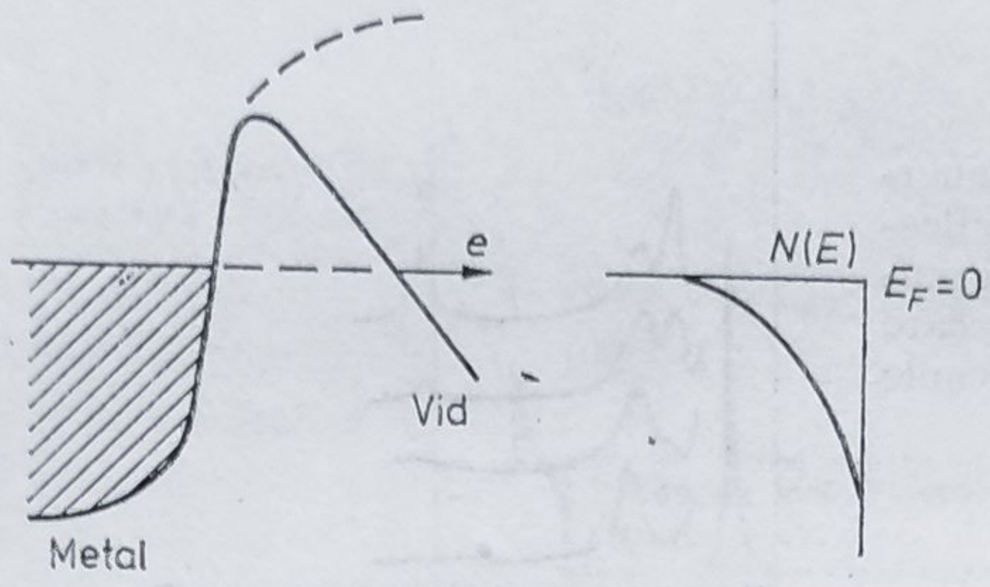


Fig. 5.27. — Diagramele energetice corespunzătoare electronilor care părăsesc metalul prin efect tunel în cazul aplicării unor cîmpuri electrice puternice.

La energii $h\nu$ mai mari, crește energia electronilor excitați și se micșorează adîncimea de la care aceștia pot să iasă fără pierderi de energie. Pentru energii $h\nu = 40 \div 100$ eV spectrul energetic al fotoelectronilor este determi-

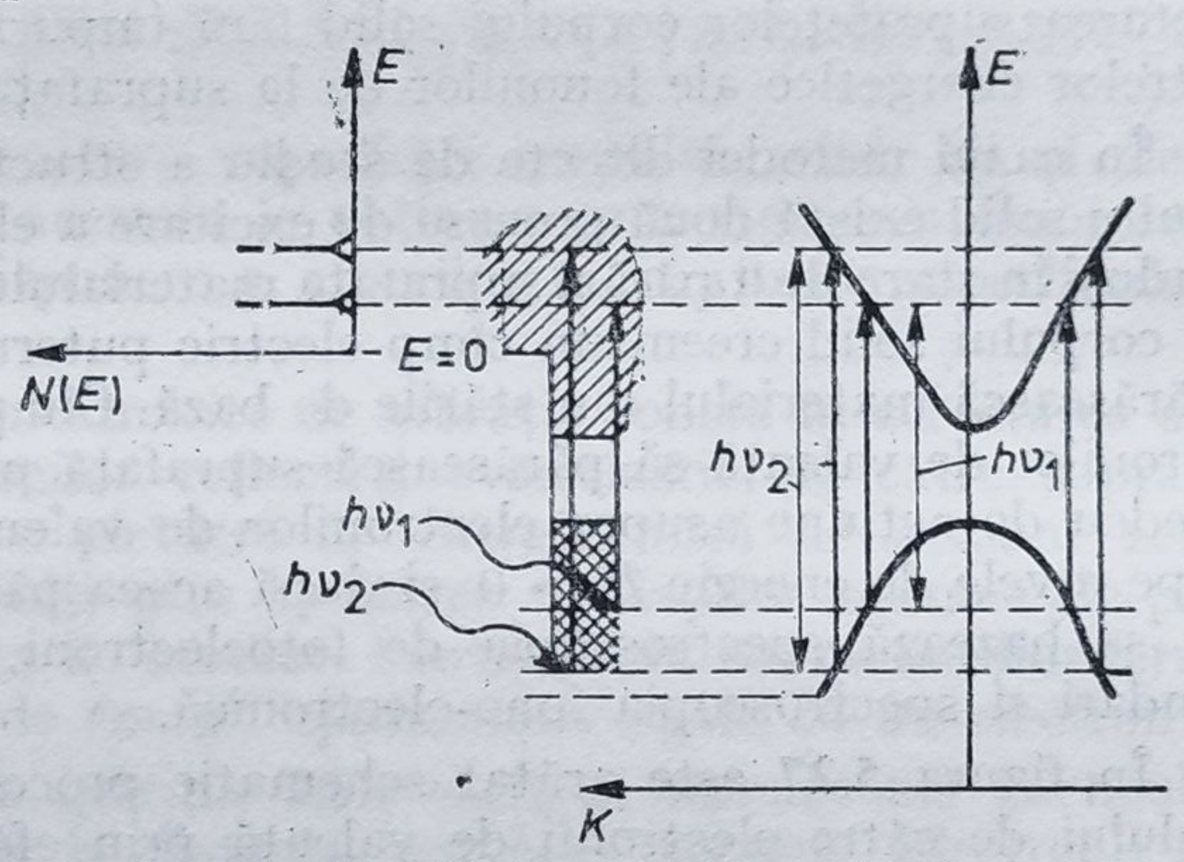


Fig. 5.28. — Fotoexcitarea electronilor de valență într-un model unidimensional și spectrul energetic al electronilor excitați.

nat în special de electronii care ies din imediata apropiere a stratului superficial al materialului studiat. Prin urmare pot fi studiate și stările de suprafață proprii ale metalelor (Fig. 5.28).

Spectroscopia de fotoelectroni se aplică pe larg și la studiul structurii electronice a particulelor atomice adsorbite pe suprafața corpului solid. În figura 5.29 sînt date spectrele energetice ale fotoelectronilor din sistemul Ni{111}/C_6H_6. Valorile $\Delta N(E)$ pozitive în maximele benzilor ne indică stările electronice ale adsorbantului, iar cele negative indică modificările stărilor electronice ale atomilor de pe suprafața suportului provocate de fenomenul de adsorbție. Astfel de studii permit lămurirea caracterului adsorbției — de exemplu, adsorbția în care predomină procesele fizice sau chimice. În cazul cînd predomină procesele chimice se poate afla dacă adsorbția este însoțită de disociere sau poartă un caracter molecular, cînd se pot afla orbitalii care participă la formarea legăturilor chimice adsorbante cu suprafața suportului. Pentru aceasta este

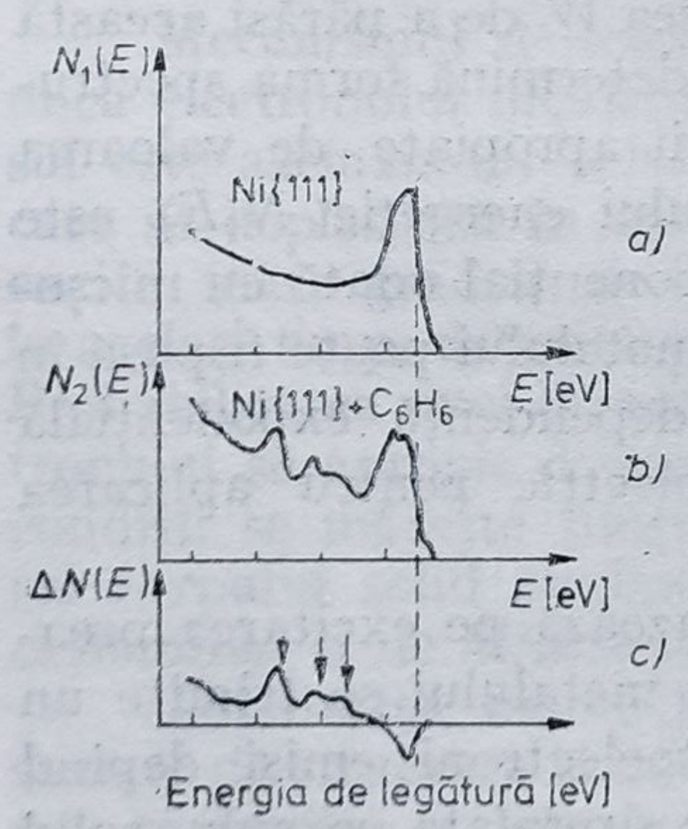


Fig. 5.29. — Spectrele energetice ale fotoelectronilor în cazul sistemului Ni{111}/C_6H_6: a — $N_1(E)$ — pentru suport; b — N_2 — pentru adsorbant plus suport; c — $\Delta N(E) = N_1(E) - N_2(E)$.

necesar să se compare structura nivelelor electronice ale moleculelor adsorbite cu spectrul stărilor electronice pentru aceleași molecule, dar în stare de vapori.

Studiind acest aspect s-a putut stabili că moleculele hidrocarburilor saturate C_2H_6 sau C_3H_8 sînt adsorbite pe suprafața unui suport de Ni prin procese fizice, iar hidrocarburile nesaturate C_2H_2, C_2H_4 și C_6H_6 sînt adsorbite prin procese chimice, iar legăturile ce se formează cu atomii de pe suprafața suportului se datoresc orbitalilor π.

5.3.3. PRINCIPALELE CARACTERISTICI CONSTRUCTIVE ALE SPECTROMETRELOR DE ELECTRONI

Schema de principiu a principalelor părți componente ale unei instalații folosită la analiza suprafețelor este dată în figura 5.30. Sensibilitatea unui spectrometru de electroni la analiza unei suprafețe depinde de parametrii fasciculului de particule incidente. Sensibilitatea unei analize crește dacă fasciculul de particule incident este folosit în condiții optime, adică dacă se aleg valorile optime pentru următoarele mărimi: energia fasciculului incident, direcția acestuia față de normala la suprafața analizată, intensitatea și densitatea fluxului de particule. Trebuie să se aibă în vedere și valoarea potențialului în locul unde se găsește proba, poziția și orientarea probei în raport cu fanta de intrare în analizor.

Optimizarea elementelor de construcție ale monocromatorilor de electroni și a analizorilor de energie se face pe calea calculului distribuției energiei în funcție de diferiți parametri ai analizorului. Metoda constă în calculul traiectorilor pentru un număr mare de electroni, în care fiecare electron să difere ca: poziție, direcție de mișcare și energie. Profilul distribuției electronilor poate fi optimizat prin simetrizarea deschiderilor unghiulare și prin modificarea pozițiilor fantelor și a electrozilor.

În majoritatea cazurilor pentru obținerea fasciculelor de electroni se folosesc catozi calzi. Din acest motiv electronii ce alcătuiesc fasciculul sînt distribuiți după energie conform distribuției Maxwell și o astfel de distribuție are o semilărgime exprimată în electronivolți (eV) egală cu

$$\Delta E_k = 2{,}54\ kT. \tag{5.50}$$

Principiile de optimizare descrise mai sus sînt valabile și pentru monocromatoarele de electroni folosind analizoare de energii electrostatice. În cazul monocromatoarelor intervine în plus alegerea soluției de compromis

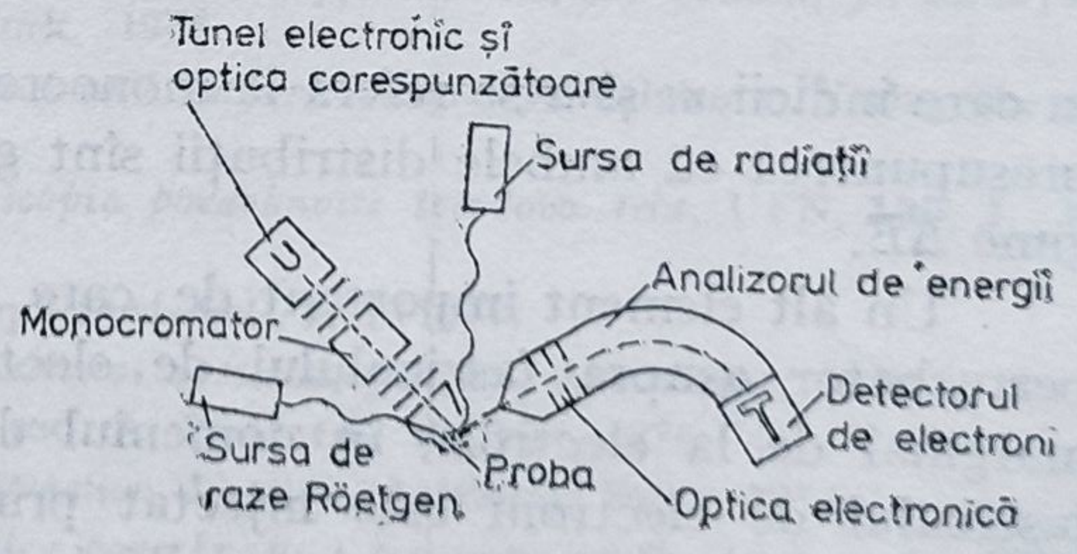


Fig. 5.30. — Schema de principiu a unui spectrometru de electroni pentru analiza suprafeței cu trei surse posibile de excitare.

între valoarea curentului și puterea de separație, condiție ce necesită ca energia de lucru de valoare mică a monocromatorului să fie de același ordin de mărime cu energia sarcinilor spațiale.

Fasciculul de electroni poate fi limitat de o sarcină spațială și în acest caz curentul maxim I_{max} (μA) ce se obține prin focalizarea electronilor într-un volum cilindric pentru o energie E_0 (eV), cu o semiîmprăștiere unghiulară α, este dat de relația

$$I_{max} = 38{,}5 \cdot E_0^{3/2} \cdot \mathrm{tg}^2\alpha. \tag{5.51}$$

Sub influența forțelor de respingere reciproce a electronilor, fasciculul capătă un diametru minim finit, care trebuie pus în acord cu apertura ΔS a fantei de intrare a monocromatorului. Aceasta se realizează prin folosirea unui colimator cu diametru $a = 2{,}35\ \Delta S$, așezat la distanța z de fanta de intrare a monocromatorului. În aceste condiții împrăștierea semiunghiulară a fasciculului de electroni este dată de expresia

$$\mathrm{tg}\alpha = a/2z = 1{,}17\ \Delta S/z \tag{5.52}$$

ce ajută la stabilirea unor criterii practice privind optimizarea monocromatoarelor de electroni.

Relațiile (5.51) și (5.52), obținute pentru fascicule și aperturi de simetrie circulară, rămîn valabile și în cazul unor aperturi de fantă dreptunghiulară. Dacă se ia în considerare rolul diferitelor părți ale sistemului de selecție, curentul maxim, I_{max} valabil pentru domeniul $0{,}0035 \leqslant \Delta S/a \leqslant 1{,}0$, permite obținerea următoarei expresii pentru curentul de lucru care trece prin monocromator

$$I_t = I_{max}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)\cdot\left(\frac{E_c}{kT}\right)\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\right]^{-1}, \tag{5.53}$$

unde E_c este energia electronilor în colimator (în condiții obișnuite $E_c = E_0$).

Pentru măsurarea distribuției energiei sau a funcției de trecere a monocromatorului de electroni în calitate de analizor se folosește un al doilea aparat analog. Valoarea minimă a energiei care poate fi rezolvată (observată) ΔE_{obs} este determinată de următoarea relație

$$\Delta E_{obs} = (\Delta E_m^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} = \sqrt{2}\,\Delta E, \tag{5.54}$$

în care indicii m și a se referă la monocromator și respectiv analizor. Se face presupunerea că ambele distribuții sînt gaussiene și posedă aceeași semilărgime ΔE.

Un alt element important de care trebuie să se țină cont este efectul perturbator asupra fasciculului de electroni provocat de cîmpul electric marginal de la electrozi, în domeniul diafragmelor de apertură. Deoarece fasciculul de electroni este injectat prin intermediul unui sistem electric aflat la același potențial, pentru minimalizarea efectelor perturbatoare care apar la aperturi mari se folosesc rețele sau electrozi care sînt acoperiți la capete cu pături semiconductoare.

În cazul analizorilor cu deflector, deoarece fasciculul de electroni este injectat printr-o plăcuță echipotențială așezată perpendicular pe liniile de cîmp echipotențiale ale unui condensator, problemele ce apar sînt complet diferite. Pentru corectarea efectelor cîmpului electric de la extremități în acest caz se folosesc subansamblele propuse de Herzog și îmbunătățite de Wollnik și Ewald (fig. 5.31). Dacă diafragma de ecranare este așezată la distanța $R_0\Delta\Phi$ de capetele electrozilor, atunci se poate presupune că avem un cîmp electric de deviere constant pînă la așa-numita „graniță a cîmpului

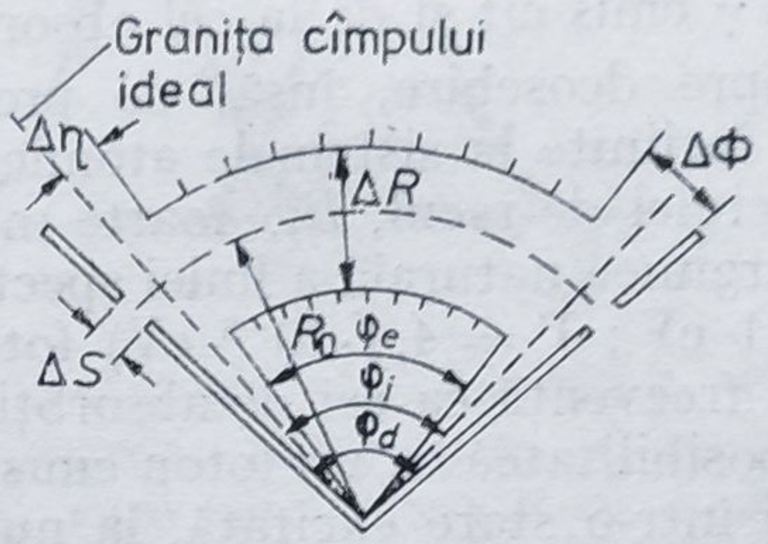


Fig. 5.31. — Subansamble pentru optimizarea analizorului cu deflector sferic.

ideal", adică în limitele distanței $R_0\Delta\eta$ de la electrozi în lungul drumului liber al electronilor. Valorile $\Delta\eta$ și $\Delta\Phi$ depinzînd de valorile pe care le iau ΔS și ΔR, diafragma se așează înclinat față de capetele electrozilor, fiindcă în această situație se conservă neomogenitatea radială și la extremitatea cîmpului aplicat. În acest caz unghiul dintre două diafragme este egal cu

$$\Phi_d = \Phi_e + 2\Delta\Phi, \tag{5.55}$$

unde Φ_e este reprezentat în figura 5.31.

BIBLIOGRAFIE

1. Carette, J.D., Feuerbacher, B., Fitton, B., Froitzheim, H., Henzler, M., Ibach., H., Kirschner, J., Roy, D., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Edited by H. Ibach, Springer Verlag Berlin, Heidelberg New York (Topics in Current Physics, vol. 4), 1977.
2. * * * Electron and Ion Spectroscopy of Solids, Ed. by Fiermans, L., Vennik, J., Dekeyser, W., Plenum Press, New York, 1978.
3. Ertl, G., Küppers, J., *Low Energy Electron and Surface Chemistry*, Weinheim, Verlag Chemie, 1974.
4. Gomiunova, M.V., *Electronaia Spectroscopia poviarhnoste tverdovo tela*, UFN, **136**, *1*, 105 (1982).
5. Ibach, H., Hopster, H., Sexton, B., Appl. Surf. Sci., **1**, 1 (1977).
6. Kozlov, I. G., *Sovremenîie problemî electronoi spectroscopii*, M., Atomizdat, 1978.
7. * * * *Metodî analiza poverhnosti*, pod red. A. Zandernî, M., Mir. 1979.
8. Pendry, J.B., *Low Energy Electron Diffraction*, London, Academic Press, 1974.
9. Petrov, N.N., Abroian, I.A., *Diagnostica poverhnosti s pomosciu ionîh pucicov*, L., Izd-vo Leningr., un-Ta, 1977.
10. * * * Photoemission and Electronic Properties of Surfaces, Ed. by Feuerbacher, B., Fitton, R., Willis, R. F., John Wiley and Sons, New York, 1978.

5.4. SPECTROMETRIA MÖSSBAUER

5.4.1. EFECTUL MÖSSBAUER

Efectul Mössbauer, specific nucleelor încorporate în corpuri solide, se bazează pe procesele rezonante de emisie și absorbție a fotonilor γ de către nucleele implicate în proces, cu evitarea preluării reculului atît de la fotonul γ emis cît și de la cel absorbit.

Spre deosebire, însă, de procesele rezonante de emisie și absorbție optice, întîlnite la sistemele atomice (rezonanța de fosforescență), cînd datorită energiei de recul, E_r, foarte mici, comparativ cu energia de excitare, E și cu lărgimea naturală a liniei spectrale Γ (de exemplu la Na: $E_r = 10^{-10}$ eV; $E = 2{,}1$ eV; $\Gamma = 4{,}4 \cdot 10^{-8}$ eV) fotonii optici care apar în emisie au practic aceeași frecvență ca cei de absorbție, astfel că existența reculului nu influențează posibilitatea ca un foton emis de un atom să fie absorbit de un alt atom trecînd într-o stare excitată, la nucleele atomilor liberi fotonul γ emis fiind de energie și impuls de valoare mult mai mare, cedează prin reculul nucleului o energie mult mai mare (de exemplu la ^{119}Sn: $E_r = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ eV; $E = 23800$ eV; $\Gamma = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ eV), ceea ce face ca realizarea procesului de rezonanță emisie-absorbție să nu fie realizabil.

Astfel, dacă se consideră că nucleele sînt libere, la emisia unui foton γ, datorită impulsului p_γ al acestuia, nucleul de masă m va primi un impuls p_r, denumit *impuls de recul*, egal și de semn contrar, astfel că o parte din energia fotonului emis, E_γ (emis), va fi preluată de nucleu sub formă de energie de recul, E_r, de valoare

$$E_r = \frac{P_r^2}{2m} = \frac{P_\gamma^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2(\text{emis})}{2mc^2}, \tag{5.56}$$

unde $E_r \ll E_\gamma(\text{emis})$.

Important este faptul că la emisia fotonului γ energia acestuia, E_γ(emis), nu este egală cu energia eliberată de nucleu, E, la tranziția între nivelele care au determinat emisia fotonului γ, ci are o valoare mai mică, adică

$$E_\gamma(\text{emis}) = E - E_r . \tag{5.57}$$

În cazul absorbției fotonului γ, de impuls P_γ, se transferă nucleului absorbant impulsul pe care-l are, ceea ce determină și cedarea unei energii de recul $E_r = P_\gamma^2/2m$. Pentru a putea fi absorbit fotonul γ trebuie să aibă însă o energie care să corespundă tranziției nucleului în starea excitată, adică fotonul trebuie să aibă o energie totală

$$E_\gamma(\text{abs}) = E + E_r . \tag{5.58}$$

În procesul complet emisie-absorbție fotonul γ emis de nucleul excitat trebuie să aibă o energie, E_γ(emis), cu $2E_r$ mai mare decît energia necesară pentru a excita nucleul absorbant.

Dacă atît sursa emițătoare de fotoni γ cît și proba care conține nucleele ce ar putea absorbi prin rezonanță fotoni γ se află în stare gazoasă, lărgimea naturală a liniei spectrale este afectată și de efectul Doppler, rezultat din

mișcarea termică a nucleelor, în sensul că energia fotonului emis de nucleu depinde de direcția în care este emis fotonul în raport cu direcția de mișcare a nucleului, fapt ce determină o lărgire apreciabilă a liniei spectrale. În cazul agitației termice vectorii viteză ai nucleelor avînd toate orientările posibile, dar luînd în considerare faptul că energia corespunzătoare efectului Doppler

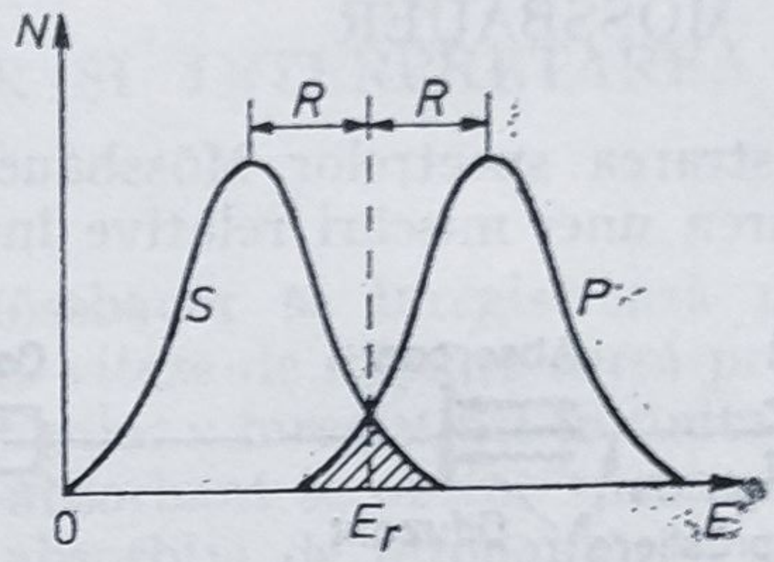


Fig. 5.32. — Numărul relativ al nucleelor care emit (sursa S) și care absorb (proba P) radiații γ de energie E.

poate avea valori pozitive sau negative în funcție de orientarea vectorului viteză al nucleului față de direcția de propagare a fotonului γ, se poate determina statistic numărul relativ al nucleelor care emit sau absorb fotoni γ de o anumită energie, a căror distribuție este dată în figura 5.32. Regiunea hașurată de suprapunere a celor două curbe (S — sursa ce emite fotonii și P — proba ce absoarbe fotonii) este foarte redusă, fapt ce ilustrează că în aceste condiții probabilitatea excitării este de asemenea redusă. Raportul dintre aria hașurată și aria totală limitată de cele două curbe dă probabilitatea ca fotonul γ să aibă exact energia necesară pentru excitarea nucleului. Din figura 5.32 se observă că deplasarea celor două curbe este determinată de valoarea energiei de recul E_r și în acest caz asigurarea suprapunerii celor două curbe, care corespunde condiției de rezonanță, cînd probabilitatea excitării este maximă, impune să se reducă la minim energia de recul.

Radiația γ poate fi emisă de nucleu fără recul dacă nucleul atomic este legat în rețeaua cristalină a solidelor. În acest caz, impulsul de recul este primit direct de întreaga rețea și datorită raportului foarte mare dintre masa cristalului și cea a fotonului γ, energia de recul este neglijabilă și emisia se spune că are loc fără recul.

Fluorescența de rezonanță nucleară a fost obținută, prima dată, de către Mössbauer (1958), la temperaturi foarte joase (88 K), la o probă de ^{191}Ir, utilizînd ^{191}Os ca sursă pentru fotonii γ.

În general, în cazul cristalelor probabilitatea absorbției prin rezonanță crește foarte mult, dar nu se realizează totuși pentru toate nucleele tranziții fără recul și aceasta deoarece rețeaua poate prelua energie și sub formă de energie de vibrație a rețelei, ceea ce echivalează cu energia de recul din starea gazoasă. La o serie de substanțe, cum este ^{191}Ir, ponderea tranzițiilor fără recul crește cu scăderea temperaturii, avînd loc la temperaturi foarte joase, în timp ce la o altă serie de substanțe, cum este ^{57}Fe, efectul Mössbauer poate fi pus în evidență chiar la temperatura mediului ambiant.

Pentru ca fenomenul de rezonanță nucleară să aibă loc, pe lîngă eliminarea reculului mai este necesar ca nucleul emițător și cel absorbant să se afle ambii exact în același anturaj electric, adică să facă parte din același compus chimic, cu aceeași structură. Dacă nucleele izomere interesate în proces nu sînt ecranate exact în aceeași măsură, rezonanța nucleară nu are loc deoarece energia fotonului este modificată la traversarea învelișului electronic de la un izomer la altul datorită excitării electronice a unor cova-

lenţe ce se produc prin absorbţii de energie. Compensarea se poate realiza prin efect Doppler, micşorînd sau mărind, după caz, distanţa dintre emiţător şi absorbant cu viteze de ordinul milimetrilor pe secundă.

5.4.2. SCHEMA DE PRINCIPIU A UNUI SPECTROMETRU MÖSSBAUER

Înregistrarea spectrelor Mössbauer, utilizînd efectul Doppler, se face prin realizarea unei mişcări relative între sursa de radiaţii γ şi probă, cu o

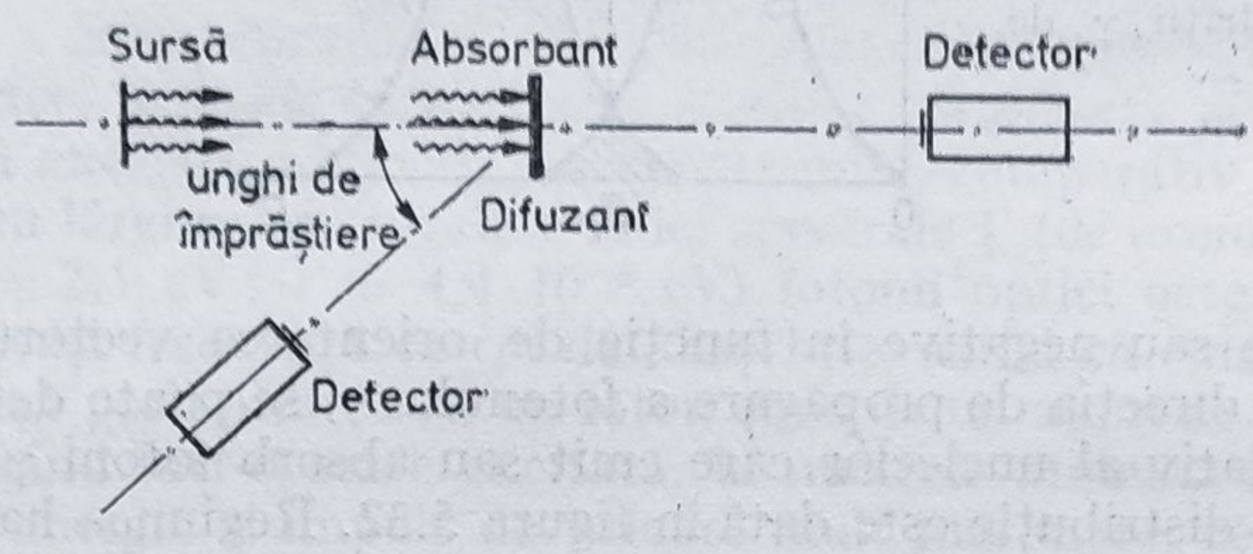


Fig. 5.33. — Schema de principiu a spectrometrului Mössbauer cu cele două posibilităţi de observare: absorbţie şi împrăştiere.

viteză de ordinul milimetrilor pe secundă, înregistrîndu-se numărul fotonilor γ care trec prin probă sau sînt difuzaţi la diferite valori ale vitezei de mişcare. Există două aranjamente posibile de observare experimentală a efectului Mössbauer (fig. 5.33), cel al absorbţiei de rezonanţă şi cel al împrăştierii (difuziei) de rezonanţă. În primul caz se observă transmisia radiaţiei γ printr-un absorbant, viteza relativă sursă-absorbant fiind schimbată într-un domeniu potrivit pentru a obţine efectul sub forma absorbţiei de rezonanţă, iar în cel de-al doilea caz, împrăştierea de rezonanţă (reemisia) poate fi observată la diferite unghiuri de împrăştiere.

Sursa Mössbauer este sistemul emiţător de radiaţii γ din care o porţiune provine din procesele fără recul. Sursele Mössbauer, în cazul în care nu sînt identice din punct de vedere chimic ca absorbantul, trebuie să conducă, în urma dezintegrării succesive la izotopul stabil utilizat curent în spectroscopia Mössbauer cum sînt: ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{197}Au etc. Astfel:

— sursele γ pentru ^{57}Fe sînt izotopii ^{57}Mn şi ^{57}Co, care conduc la izotopul stabil ^{57}Fe, emiţînd în prealabil radiaţii γ Mössbauer;

— sursele γ pentru ^{119} Sn sînt izotopii $^{119*}In$, $^{119*}Sn$ şi ^{119}Sb;

— sursele γ pentru ^{197}Au sînt ^{197}Pt şi ^{197}Mg, care conduc la ^{197}Au etc.

Absorbantul constituie substanţa ale cărei nuclee produc efectul Mössbauer de absorbţie de rezonanţă fără recul. Obişnuit sursa emite un fascicul de radiaţii γ ce conţine σ fracţiune de fotoni γ rezonanţi, restul fiind nerezonanţi şi constituie la absorbant un „fond" întrucît absorbţia lor nu depinde de viteza relativă sursă-absorbant. Din fracţiunea fotonilor rezonanţi este absorbită, pe baza efectului Mössbauer fără recul, o anumită cantitate, ce depinde direct de viteza relativă sursă-absorbant. Porţiunea din aceşti fotoni γ ce traversează absorbantul sînt capturaţi de detector.

Detectorii utilizaţi în rezonanţa nucleară sînt: contorii proporţionali gazoşi, detectorii gazoşi de rezonanţă, detectorii cu scintilaţie şi detectorii semiconductori. Calitatea spectrului Mössbauer fiind determinată de detectorii folosiţi, aceştia trebuie să îndeplinească o serie de calităţi ca: putere de rezoluţie cît mai bună, eficacitate mare, timp mort mic etc.

Sistemele de realizare a mișcării relative sursă-absorbant trebuie să permită obținerea unor viteze riguros controlate, cuprinse într-o gamă largă ce se extinde de la zecimi de milimetri pe secundă pînă la zeci de centimetri pe secundă. În acest scop se utilizează: vibratoare mecanice, hidraulice, electrodinamice, piezoelectrice și magnetostrictive.

5.4.3. SPECTRE MÖSSBAUER ȘI INTERPRETAREA LOR

5.4.3.1. SPECTRE MÖSSBAUER

Pentru obținerea spectrelor Mössbauer se înregistrează numărul de fotoni γ care trec prin probă la diferite viteze de mișcare sursă-probă. Făcînd o reprezentare grafică a numărului fotonilor γ înregistrați în unitatea de timp în funcție de viteza de mișcare sursă-absorbant se obține spectrul Mössbauer în care apar minime pronunțate la absorbția de rezonanță.

Unul din izotopii Mössbauer cel mai frecvent folosit fiind ^{57}Fe, în figura 5.34 se dă spectrul Mössbauer al complexului $Fe[Fe(CN)_6]$ în care apar două minime corespunzătoare absorbției de rezonanță fără recul de către cele două feluri de atomi de fier. Linia de la 0,001 cm s^{-1} se atribuie fierului trivalent angajat în ionul complex $[Fe(CN_6)]^{3-}$, iar linia de la 0,053 cm s^{-1} corespunde cationului Fe^{3+}.

Spectroscopia Mössbauer constituie o metodă nucleară de studiu a stării condensate a materiei, care și-a găsit multiple aplicații în fizică, chimie, metalurgie ș.a., contribuind la elucidarea unor probleme de o deosebită importanță ca: determinarea momentelor magnetice și a momentelor cvadripolare electrice a stării fundamentale și excitate nucleare; determinarea relativă a variației razei nucleare în stările fundamentală și excitată; determinarea cîmpului magnetic hiperfin în nucleu, studiul proprietăților magnetice ale metalelor, compușilor intermetalici, aliajelor, feritelor, feroelectricilor, impurităților atomice în cristale etc.; studiul tranzițiilor de fază; studiu-defectelor de iradiere în solide; studiul fenomenelor de relaxare în cristale;

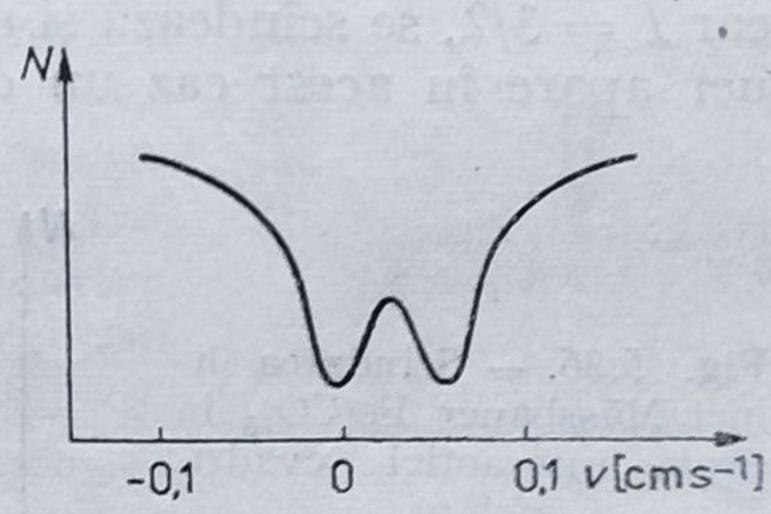


Fig. 5.34. — Spectrul Mössbauer al complexului $Fe[Fe(CN)_6]$.

determinarea naturii legăturilor chimice; determinarea stării de valență a diferiților ioni; studiul polimerilor, substanțelor amorfe etc.; cinetica reacțiilor chimice ș.a. În cele ce urmează vom prezenta succint cîteva din aceste aplicații.

5.4.3.2. DEPLASAREA IZOMERĂ (CHIMICĂ)

Valoarea vitezei relative sursă-absorbant la care are loc rezonanța se numește *deplasare chimică sau izomerică* și depinde de învelișul electronic al nucleului absorbant, aducînd prin aceasta informații cu privire la structura compusului în care se află acest nucleu. Deoarece deplasarea izomeră este

afectată de formarea legăturilor chimice prin intermediul orbitalului s din stratul de valență, spectrele Mössbauer se pretează la studiul legăturilor chimice, pe baza unor corelații între deplasarea izomeră și parametrii care caracterizează natura legăturii, cum sînt caracterul ionic al legăturii, electronegativitatea, tipul hibridizării ș.a. În figura 5.35 se dau deplasările izomere

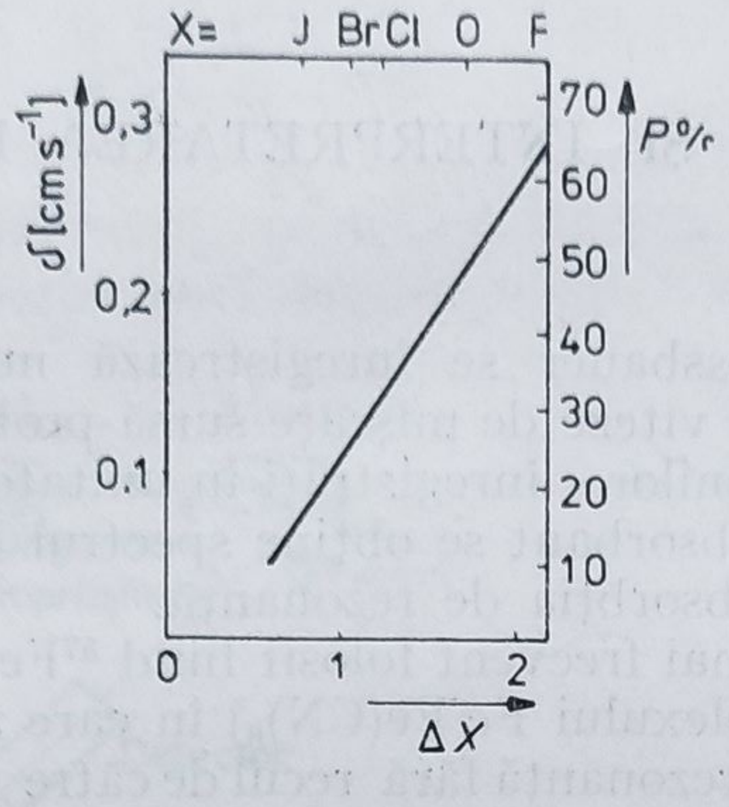


Fig. 5.35. — Deplasările izomere la ^{50}Sn (IV) față de Sn cenușiu în funcție de electronegativitate (ΔX) și procentajul caracterului ionic (P), al legăturii Sn-X.

ale nucleului ^{50}Sn(IV) în funcție de electronegativitatea atomului X, obținîndu-se o variație liniară și posibilitatea evaluării caracterului ionic al legăturii Sn-X.

5.4.3.3. INTERACȚIUNI CVADRIPOLARE

Adesea, în cazul nucleelor care în starea fundamentală sau în cea excitată posedă un moment cvadripolar, în spectrul de rezonanță Mössbauer se înregistrează perechi de frecvențe cu absorbție maximă, ca urmare a interacției dintre cîmpul electric asimetric al anturajului chimic și momentul nuclear de cvadripol al nucleului. Astfel, în cazul moleculei $Fe(CO_3)$, distribuția electronilor s neavînd simetrie sferică, nivelul excitat al nucleului ^{57}Fe, de spin nuclear $I = 3/2$, se scindează și devin posibile două tranziții. În spectrul Mössbauer apare în acest caz un dublet (fig. 5.36). Mărimea scindării

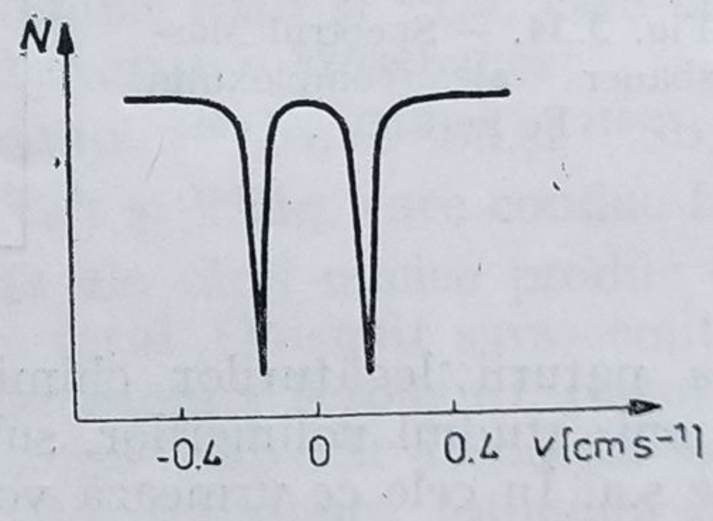


Fig. 5.36. — Scindarea liniei Mössbauer $Fe(CO)_5$ în urma interacției cvadripolare.

cvadripolare este dependentă de gradul de oxidare al atomului al cărui nucleu produce rezonanța.

5.4.3.4. INTERACȚIUNI MAGNETICE

În cazul cristalelor feromagnetice și antiferomagnetice apar interacții între cîmpul magnetic creat de anturajul nucleului și momentul magnetic nuclear cu scindări ale nivelelor energetice nucleare și tranziții cu respec-

tarea regulilor de selecție care conduc la o structură hiperfină evidențiată perfect în spectrul Mössbauer respectiv. Astfel, $SrFeO_3$ fiind o substanță paramagnetică la temperaturi superioare temperaturii Néel ($T > 134$ K) prezintă în cadrul spectrului Mössbauer o singură linie de rezonanță la $-0{,}17 cm\ s^{-1}$ față de cupru. Pentru temperaturi inferioare temperaturii Néel ($T < 134$ K) $SrFeO_3$ devenind antiferomagnetic în urma interacției dintre cîmpul magnetic al anturajului și momentul magnetic nuclear, linia de rezonanță se scindează în 6 componente. Schema nivelelor energetice, indicînd tranzițiile posibile și spectrul Mössbauer care evidențiază clar liniile de rezonanță sînt redate în figura 5.37.

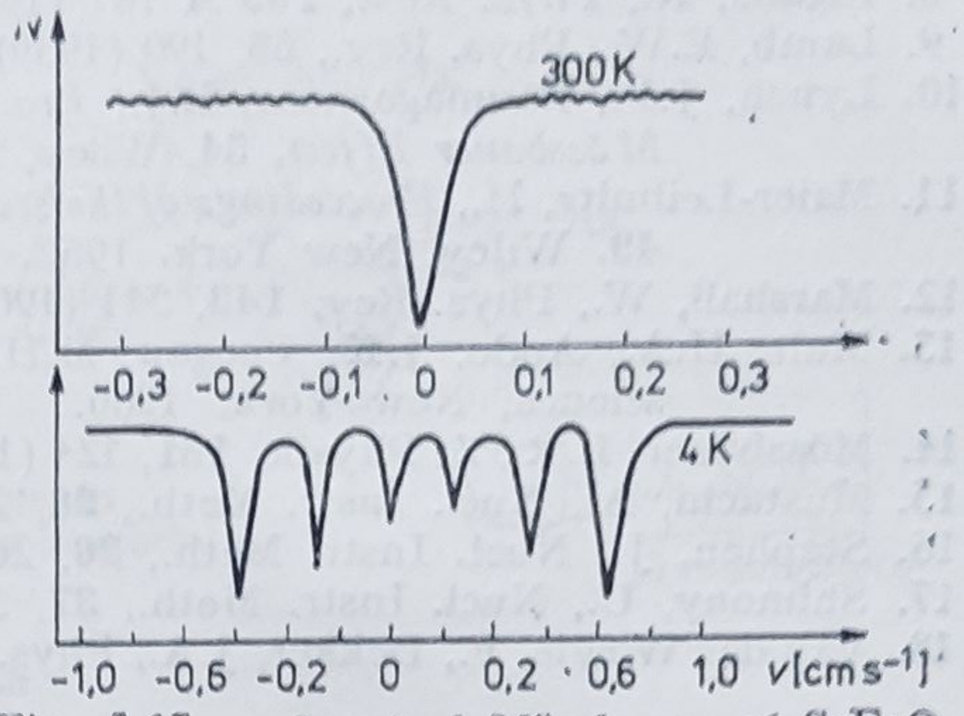


Fig. 5.37. — Spectrul Mössbauer al $SrFeO_3$ deasupra și sub temperatura Néel ($T_N \approx 174$ K).

5.4.3.5. FERITE SPINELICE CU ATOMI SUBSTITUIȚI

Substituirea într-o ferită spinelică, a unuia din atomii metalici cu un atom nemetalic avînd ca rezultat micșorarea cîmpului hiperfin la pozițiile tetraedrice, efectul Mössbauer este afectat sensibil și din studiul acestuia pot fi elucidate probleme de structură din cele mai dificile. Astfel, în cazul feritei Ni—Zn, cu conținut diferit de zinc, al cărei spectru Mössbauer este redat în figura 5.38, se constată prin introducerea zincului că populația subrețelei tetraedrice de fier se micșorează iar rețeaua va fi caracterizată printr-o valoare mai mică a cîmpului magnetic efectiv. Odată cu creșterea concentrației în ioni de zinc (x) se micșorează cîmpul la nucleul de fier atît în cadrul rețelelor tetraedrice cît și a celor octaedrice. La $x = 0{,}8$ apare o singură linie în spectrul Mössbauer caracteristică pentru ionii de fier în stare paramagnetică. La înlocuirea totală cu zinc a ionilor de fier din subrețeaua tetraedrică, substanța este transformată dintr-o stare ferimagnetică ordonată într-o stare paramagnetică.

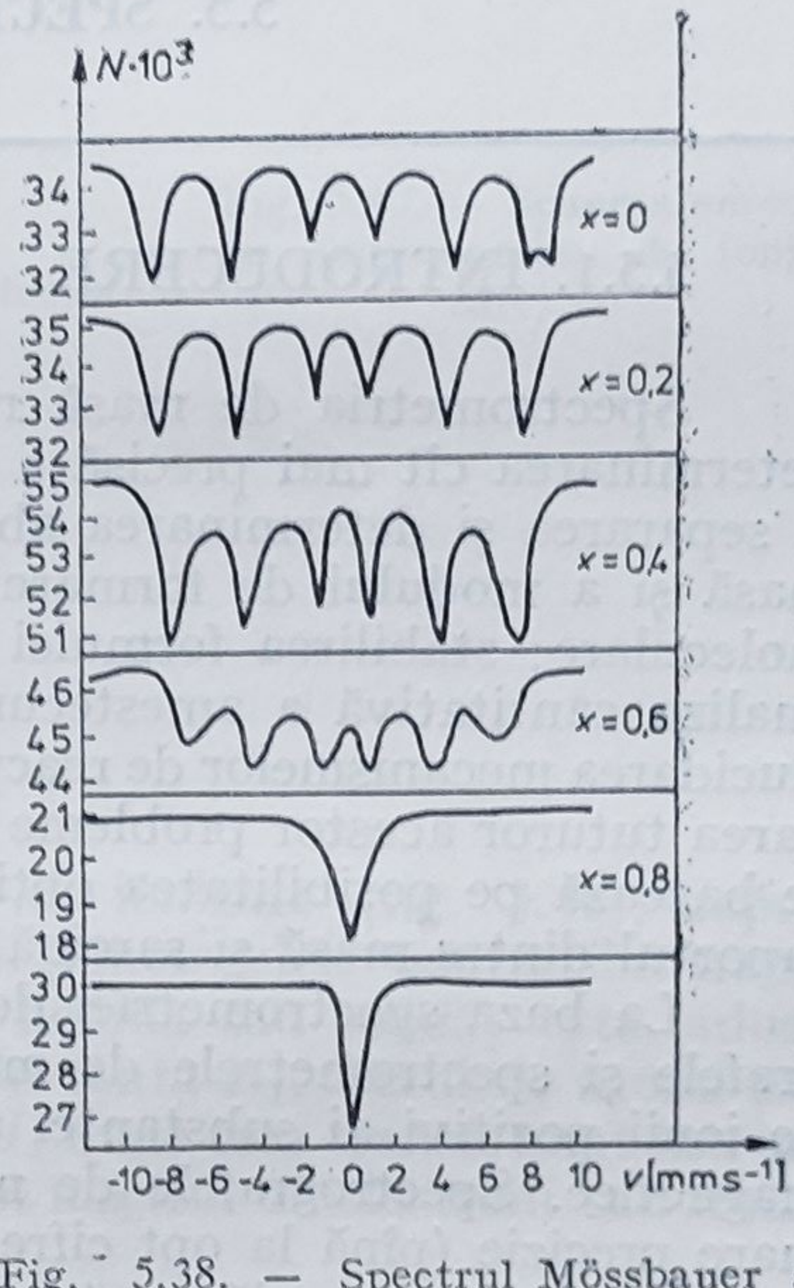


Fig. 5.38. — Spectrul Mössbauer al feritelor de Ni-Zn cu conținut diferit de zinc.

BIBLIOGRAFIE

1. Artman, O.J., Phys. Rev., **143**, 541 (1966).
2. Bara, J., Hrynkiewicz, Z. A., Phys. Stat. Sol., **15**, 205 (1966).
3. Barb, D., *Efectul Mössbauer și aplicațiile sale*. Edit. Academiei, București, 1972.
4. Czjzek, G., Berger, G.W., Phys. Rev. B, **1**, 957 (1970).
5. Debrunner, P., Frauenfelder, H., *Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics*, Viena, 1966.

6. Freeman, J.A., Phys. Rev., **131**, 2566 (1963).
7. Hergt, R., Wieser, E., Gengnagel, H., Glodun, A., Phys. Stat Sol., **41**. 255 (1970).
8. Ingalis, R., Phys. Rev., **133 A** 787 (1964).
9. Lamb, E.W., Phys. Rev., **55**, 190 (1939).
10. Lynch, J.F., Baumagardner, B.J., *Proceedings of the second International Conference on the Mössbauer Effect*, **54**, Wiley, New York, 1962.
11. Maier-Leibnitz, H., *Proceedings of the second International Conference on the Mössbauer Effect*, **49**, Wiley. New York, 1962.
12. Marshall, W., Phys. Rev, **143**, 541 (1966).
13. Muir, H.A., Ando, J.K., Coogan, M.H., *Mössbauer Efect Data Index 1958—1965*; Interscience, New York, 1966.
14. Mössbauer, L.R., Z. Physik, **151**, 124 (1958).
15. Mustachi, A., Nucl. Instr. Meth., **26**, 219 (1964).
16. Stephen, J., Nucl. Instr. Meth., **26**, 260 (1964).
17. Shimony, U., Nucl. Instr. Meth., **37**, 350 (1965).
18. Van der Woude, F., Dekker, J.A., Phys. Stat. Sol., **13**, 181 (1966).

5.5. SPECTROMETRIA DE MASĂ

5.5.1. INTRODUCERE

Spectrometria de masă reprezintă o metodă de investigație privind: determinarea cît mai precisă a maselor atomice; identificarea izotopilor cît și separarea și determinarea abundenței lor relative; stabilirea defectelor de masă și a modului de formare a diferiților nucleoni; determinarea maselor moleculare; stabilirea formulei moleculare; elucidarea structurii substanței; analiza cantitativă a amestecurilor; determinarea potențialului de ionizare; elucidarea mecanismelor de reacție, determinarea tăriei legăturilor ș.a. În rezolvarea tuturor acestor probleme de analiză structurală, spectrometria de masă se bazează pe posibilitatea obținerii ionilor, a separării acestora funcție de raportul dintre masă și sarcină (m/e), precum și a înregistrării acestora.

La baza spectrometriei de masă stau două tipuri de aparate: spectrografele și spectrometrele de masă, ambele bazîndu-se pe variațiile suferite de ionii pozitivi ai substanței analizate sub acțiunea cîmpurilor electrice și magnetice. Spectrografele de masă, utilizate în special la determinarea cu mare precizie (pînă la opt cifre semnificative) a masei izotopilor, se bazează pe înregistrarea pe plăci fotografice a fiecărui fascicol de ioni pozitivi de o anumită valoare a raportului m/e. Ele se bazează pe înregistrarea de către un colector a fiecărei specie de ioni pozitivi în parte (un anumit m/e), cu generarea unui curent ce este amplificat și apoi înregistrat grafic sub forma unui spectru, în funcție de masa ionilor și de abundența lor relativă.

5.5.2. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROSCOPIA DE MASĂ

În principiu spectroscopia de masă constă în transformarea, sub acțiunea unui flux de electroni, atomilor sau moleculelor neutre ale substanței în ioni pozitivi, în separarea acestora în funcție de raportul m/e (masă/sarcină) datorită acțiunii unui cîmp electric accelerator și a unui cîmp magnetic deviator și în înregistrarea grafică a acestora. Funcție de aceste operații, un spec-

trometru de masă este constituit, conform figurii 5.39, din următoarele părți principale: sursa de ioni, dispozitivul de accelerare a ionilor, analizatorul de ioni, detectorul de ioni, înregistratorul spectrului de masă.

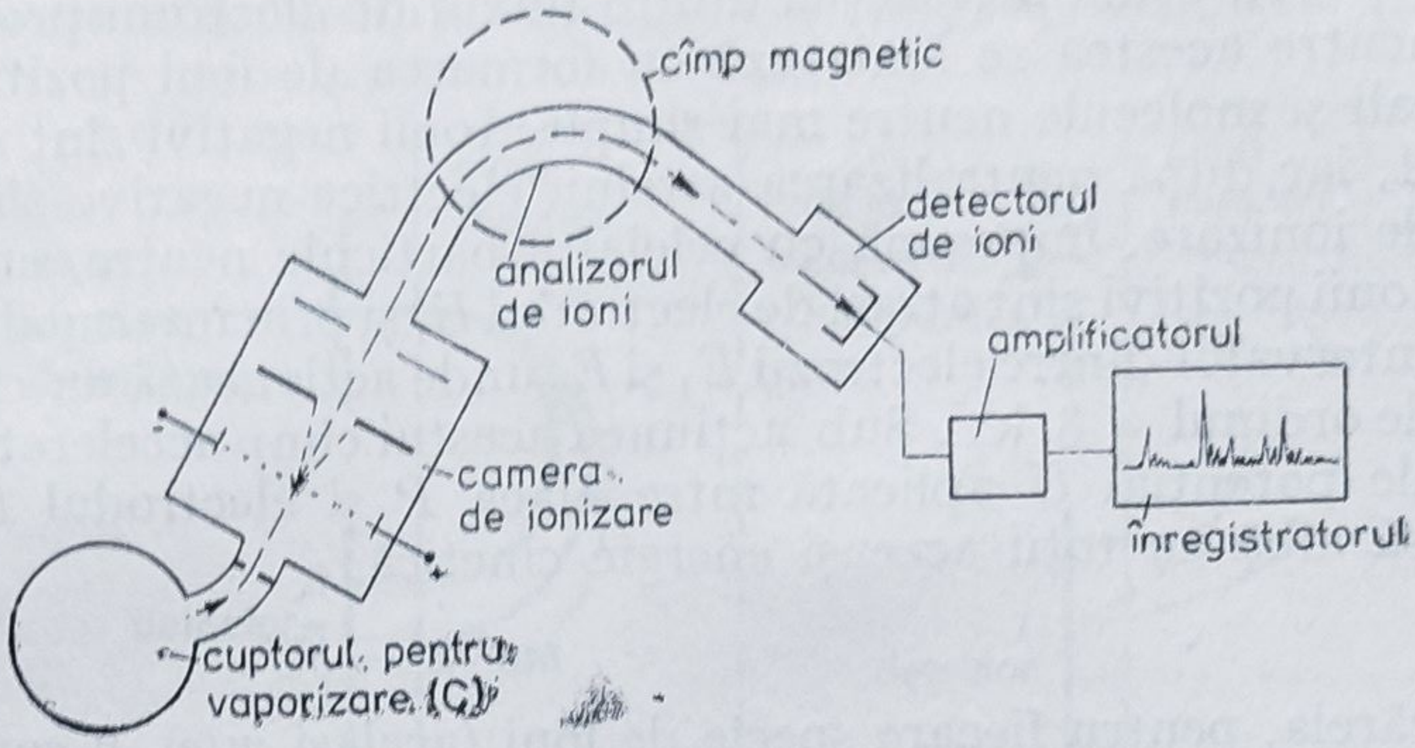


Fig. 5.39. — Schema de principiu, cu părțile componente, ale unui spectrometru de masă.

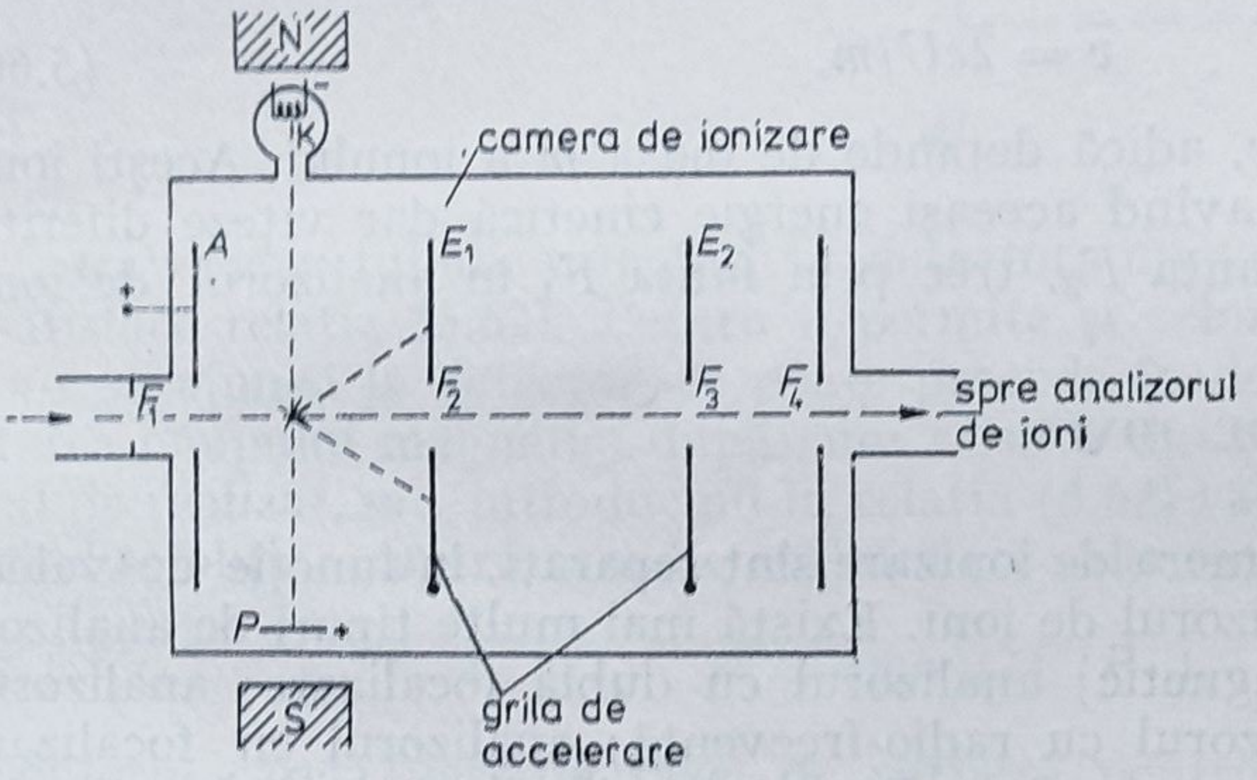


Fig. 5.40. — Schema sursei de ioni (camera de ionizare).

5.5.2.1. SURSA DE IONI

Cunoscută și sub denumirea de camera de ionizare (fig. 5.40), reprezintă porțiunea din spectrometru unde atomii și moleculele neutre sînt transformate în ioni. Inițial substanța, dacă este lichidă sau solidă, este adusă în stare de vapori în cuptorul C, de unde, prin fanta F_1, fluxul de atomi sau moleculele neutre, trec în camera de ionizare I, unde este transformat într-un flux de ioni pozitivi în urma bombardării cu un fascicul de electroni sau iradierii cu un fascicul de radiații ultraviolete.

În primul caz, care este de altfel și cel mai utilizat, asupra fluxului de atomi sau molecule neutre, la pătrunderea în camera de ionizare, acționează un flux de electroni, de energie cuprinsă între $10 \div 100$ eV, ce este orientat perpendicular pe direcția de deplasare a acestora. Electronii proiectil, produși de filamentul K și atrași de placa P, sînt focalizați de un cîmp magnetic, ce acționează pe direcția fluxului de electroni. Acest proces de focalizare are în primul rînd rolul de a imprima electronilor o mișcare elicoidală, determinînd staționarea mai îndelungată a acestora în camera de ionizare și deci posibilitatea de a ioniza un număr cît mai mare de molecule neutre, iar în al doilea rînd, de a oferi posibilitatea ca cea mai mare parte a ionilor să fie formați pe aceeași suprafață echipotențială. Numărul ionilor formați fiind direct proporțional cu energia fluxului de electroni proiectil, în vederea reproductibilității spectrului de masă, energia acestuia este menținută, pe toată durata

înregistrării spectrului, la o valoare riguros constantă, obișnuit în jur de 70 eV.

În urma interacției dintre fluxul de electroni proiectil și cel de molecule neutre acestea se ionizează cu formarea de ioni pozitivi, ioni negativi, radicali și molecule neutre mai simple. Ionii negativi sînt atrași de placa pozitivă A, iar după neutralizarea sarcinii electrice negative sînt evacuați din camera de ionizare, împreună cu celelalte particule neutre, cu ajutorul unor pompe. Ionii pozitivi sînt atrași de electrodul E_1 și prin intermediul fantei F_2 pătrund în intervalul dintre electrozii E_1 și E_2 unde acționează un cîmp electric accelerator de ordinul a 8 kV. Sub acțiunea acestui cîmp accelerator, produs de diferența de potențial U aplicată între placa P și electrodul E_2, ionii pozitivi ajung să aibă cu toții aceeași energie cinetică

$$mv^2/2 = eU \tag{5.59}$$

căreia, pentru fiecare specie de ioni (același m/e), îi corespunde viteza

$$v = 2eU/m, \tag{5.60}$$

ce depinde de raportul m/e, adică depinde de masa m a ionului. Acești ioni, de raporturi m/e diferite, avînd aceeași energie cinetică dar viteze diferite, după focalizare de către fanta F_3, trec prin fanta F_4 în analizorul de ioni.

5.5.2.2. ANALIZORUL DE IONI

Ionii proveniți din camera de ionizare sînt separați, în funcție de valoarea raportului m/e, în analizorul de ioni. Există mai multe tipuri de analizori de ioni, ca: analizorul magnetic; analizorul cu dublă focalizare; analizorul cu „timp de zbor''; analizorul cu radio-frecvență; analizorul cu focalizare cicloidală ș.a.; dintre acestea vor fi analizate numai primele trei tipuri, celelalte avînd o utilizare mult mai limitată.

a. *Analizorul magnetic* se bazează pe acțiunea cîmpului magnetic asupra particulelor cu sarcină electrică în mișcare. Dacă cîmpul magnetic, B, de intensitate constantă, acționează perpendicular pe direcția de mișcare a fluxului de ioni ce provin din camera de ionizare, aceștia tind să efectueze o mișcare circulară, de rază r, în jurul liniilor de cîmp magnetic, cînd este îndeplinită condiția

$$mv^2/r = evB, \tag{5.61}$$

de unde rezultă

$$r = mV/eB, \tag{5.62}$$

adică raza cercului descris depinde de raportul m/e, deci de masa fiecărui ion (m). În acest mod, în analizatorul magnetic, ionii de raporturi m/e diferite sînt separați, în sensul că toți ionii de același raport m/e, avînd aproximativ și aceeași viteză (toți ionii sînt accelerați la aceeași energie cinetică) se vor mișca pe o traiectorie circulară de o anumită rază, diferită de a celorlalți ioni. Cîmpul magnetic îndeplinește două roluri: în cazul ionilor de diferite raporturi m/e, dar de aceeași direcție, cîmpul magnetic produce un proces de dispersie (fig. 5.41*a*); în cazul ionilor de același raport m/e, dar de direcții diferite, cîmpul magnetic produce un proces de focalizare a acestora (fig. 5.41*b*). Însă, în general, în analizorii magnetici intensitatea și forma cîmpului magnetic

nu corespund unei deviații a fluxului de ioni de 180°, ci unei deviații mai mici de $60° \div 90^c$, condiție în care analizorul magnetic este format dintr-un tub cu o rază de curbură determinată (r). Aceasta face ca din totalitatea ionilor componenți ai fluxului, la o intensitate constantă a cîmpului magnetic (B),

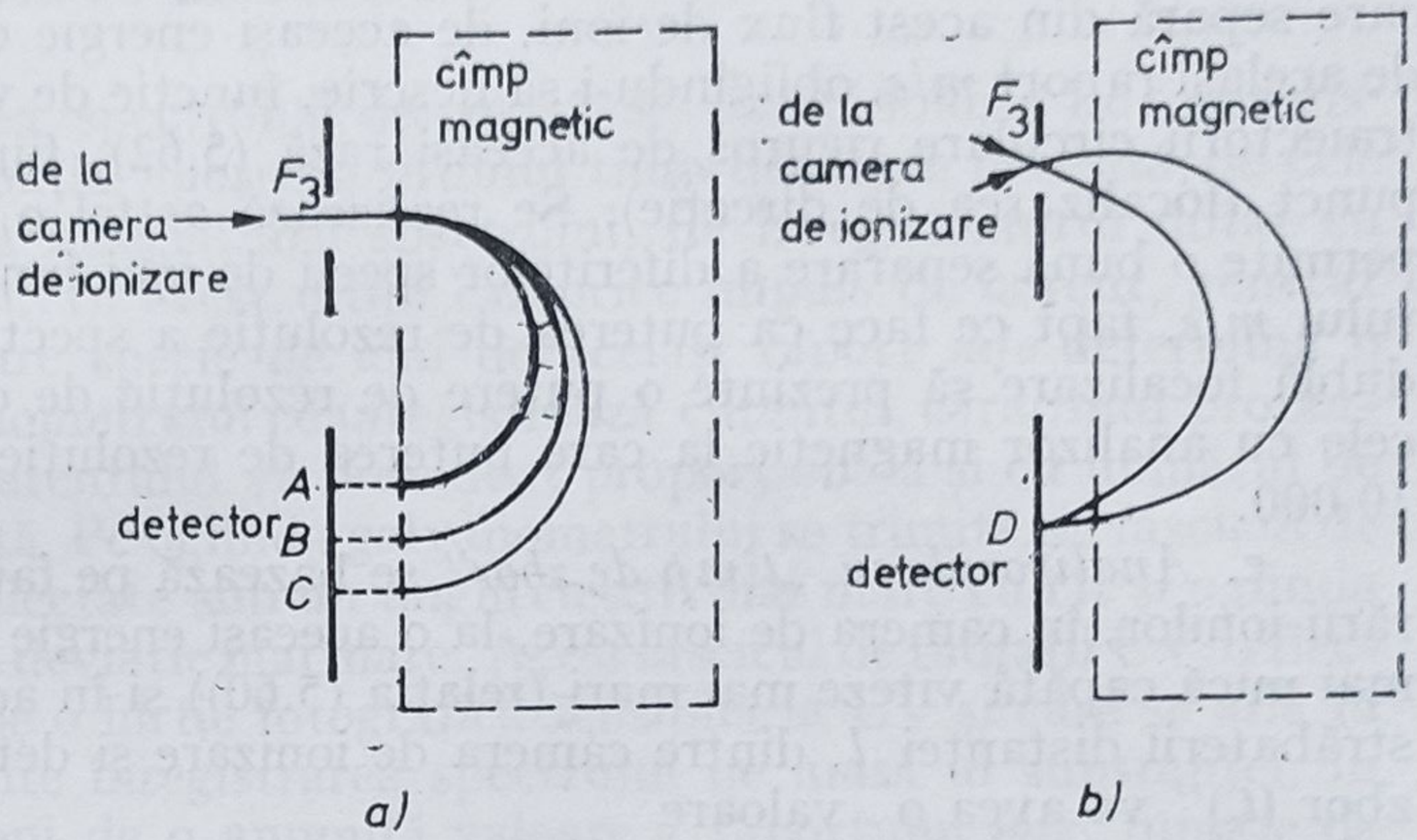


Fig. 5.41. — Dispersia ionilor cu aceeași direcție și energie cinetică în funcție de raportul m/e (a) și focalizarea ionilor cu același raport m/e și aceeași energie cinetică, dar de direcții diferite (b).

să traverseze tubul, ajungînd la detector, numai ionii al căror raport m/e satisface relația (5.62). Pentru a permite și celorlalți ioni, de alte raporturi m/e să ajungă la detector, se poate proceda în două moduri: variind intensitatea cîmpului magnetic, după cum rezultă din relația (5.62), lucru mai dificil de realizat, sau, introducînd în relația (5.62) valoarea vitezei (relația (5.60)), cînd se obține pentru raza de curbură (r) valoarea

$$r^2 = (m/e)(2U/B^2,), \tag{5.63}$$

conform căreia variația razei de curbură pentru ionii de diferite raporturi m/e se poate realiza mai ușor, prin variația tensiunii U de accelerare a ionilor.

Aparatele de acest tip permit decelarea maselor ionice de la 1 la sute de unități convenționale (unități de masă atomică (u)), dar nu sînt suficient de precise pentru decelarea defectelor de masă. Din această cauză, pe scară largă, se utilizează spectrometrele de masă cu un alt tip de analizor și anume cele cu dublă focalizare, care permit o măsurare foarte precisă a maselor ionice (aproximativ 10^{-5} unități convenționale, u).

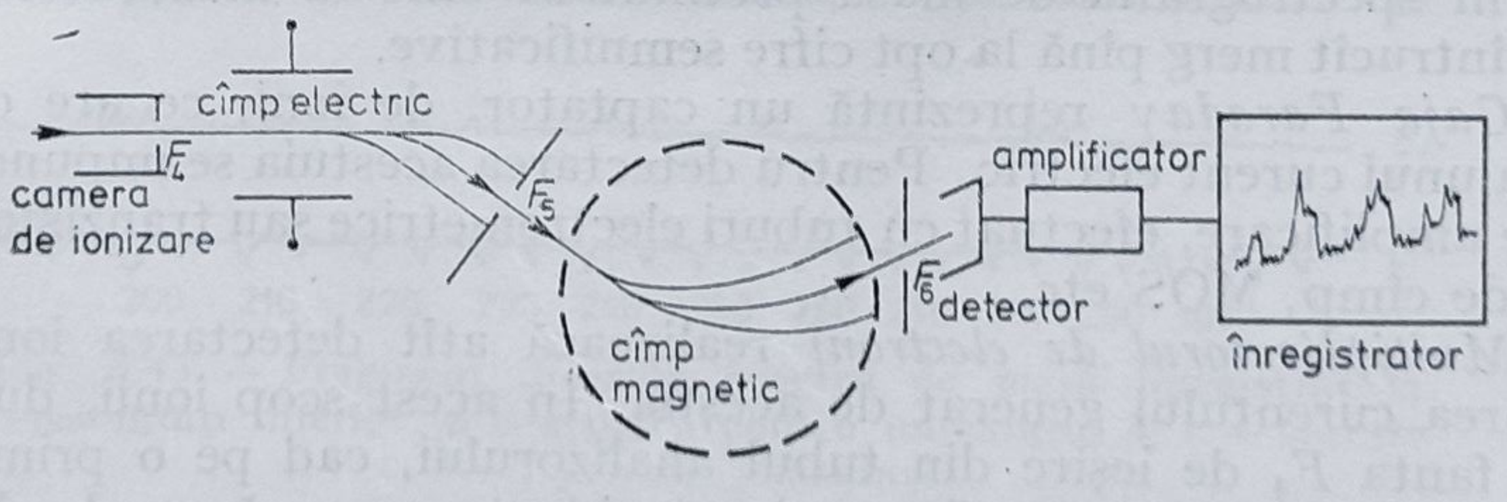


Fig. 5.42. — Schema analizorului de ioni cu dublă focalizare.

b. *Analizorul cu dublă focalizare* (fig. 5.42) se bazează atît pe acțiunea unui cîmp electric — produs de o diferență de potențial U' — ce acționează perpendicular pe direcția de deplasare a ionilor și care face ca ionii avînd aceeași

energie cinetică, indiferent de raportul m/e, să urmeze aceeași traiectorie parabolică de rază

$$r = 2U/U', \tag{5.64}$$

fiind localizați împreună (focalizarea de viteză), cît și a unui cîmp magnetic, care separă din acest flux de ioni, de aceeași energie cinetică, speciile de ioni de același raport m/e, obligîndu-i să descrie, funcție de valoarea acestui raport, traiectorii circulare riguros de aceeași rază (5.62), fiind focalizați în același punct (focalizarea de direcție). Se realizează astfel o dublă focalizare, care permite o bună separare a diferitelor specii de ioni funcție de valoarea raportului m/e, fapt ce face ca puterea de rezoluție a spectrometrelor de masă cu dublă focalizare să prezinte o putere de rezoluție de ordinul 70 000, față de cele cu analizor magnetic la care puterea de rezoluție este numai de ordinul 10 000.

c. *Analizorul cu „timp de zbor"* se bazează pe faptul că în urma accelerării ionilor, în camera de ionizare, la o aceeași energie cinetică, ionii de masă mai mică capătă viteze mai mari (relația (5.60)) și în acest caz timpul necesar străbaterii distanței l, dintre camera de ionizare și detector, numit „timp de zbor (t_z)" va avea o valoare

$$t_z = \frac{l}{v} = l\sqrt{\frac{m}{2eU}} = \sqrt{\frac{l^2}{2U}}\sqrt{\frac{m}{e}} = K\sqrt{\frac{m}{e}} \tag{5.65}$$

cu atît mai mică cu cît raportul m/e este mai mic. În acest mod, la detector, ionii ajung la intervale de timp diferite, funcție de valoarea raportului m/e. În cazul acestui analizor, spre a se evita, la colector, suprapunerile unor specii de ioni cu valori ale raportului m/e diferite, nu se utilizează fluxuri continui de ioni ci aceștia sînt trimiși din camera de ionizare sub formă de impulsuri. Durata unui impuls este astfel socotită încît timpul de zbor al ionului cu raportul m/e cel mai mare dintr-un anumit impuls să fie mai mic decît timpul de zbor al ionului cu raportul m/e cel mai mic din impulsul următor.

5.5.2.3. DETECTORUL DE IONI

Ca detector de ioni se utilizează, după necesități, placa fotografică, caja Faraday sau multiplicatorul de electroni.

a. *Plăcile fotografice* pe care se înregistrează, sub formă de linii, speciile de ioni de aceeași valoare a raportului m/e, focalizate de analizorul ionic, sînt utilizate în spectrografia de masă pretîndu-se bine la măsurători de înaltă rezoluție întrucît merg pînă la opt cifre semnificative.

b. *Caja Faraday* reprezintă un captator de ioni, ce are ca rezultat generarea unui curent electric. Pentru detectarea acestuia se impune însă și un proces de amplificare, efectuat cu tuburi electrometrice sau tranzistori de tipul cu efect de cîmp, MOS etc.

c. *Multiplicatorul de electroni* realizează atît detectarea ionilor cît și amplificarea curentului generat de aceștia. În acest scop ionii, după ce traversează fanta F_4 de ieșire din tubul analizorului, cad pe o primă dinodă, dispozitiv care emite pentru fiecare ion incident un număr m de electroni secundari, care cu ajutorul unui cîmp electric sînt deviați pe o a doua dinodă ș.a.m.d. Se ajunge astfel, ca prin utilizarea a n dinode la colectorul de electroni final să ajungă de fiecare ion incident un flux de m^n electroni, reprezentînd un impuls de curent ușor detectabil. Din cauza, însă, a unor procese suplimentare

ce apar în cadrul emisiilor secundare ale dinodelor, impulsul de curent final nu este riguros proporțional cu numărul ionilor incidenți, fapt ce limitează utilizarea multiplicatorului de electroni numai la măsurători calitative.

5.5.2.4. ÎNREGISTRATORUL DE SPECTRE

Pentru înregistrarea spectrului de masă se poate folosi, fie înregistratorul cu peniță, mai puțin folosit în ultimul timp deoarece necesită, de cele mai multe ori, repetarea înregistrării spectrului, fie înregistratorul dotat cu galvanometru cu oglindă. În acest ultim caz orice impuls de curent, generat de detector pentru fiecare specie de ioni de același raport m/e determină o deviație a oglinzii galvanometrului ce înregistrează curentul, care fiind proporțională cu intensitatea curentului va fi evident proporțională și cu numărul de ioni din specia considerată. Pe oglinda galvanometrului se trimite un fascicul de radiații UV, care vor fi reflectate sub un unghi cu atît mai mare cu cît și oglinda galvanometrului suferă o deviație mai mare. Acest fascicul de radiații UV reflectat de oglindă, căzînd pe o hîrtie fotografică sensibilă la UV și care se află în mișcare uniformă, permite înregistrarea spectrului de masă al substanței, în care fiecare specie de ioni de o anumită valoare a raportului m/e, funcție de abundența pe care o are, provoacă o anumită deviație a oglinzii galvanometrului, care, în spectrul înregistrat, apare sub forma unui pic, a cărui intensitate este direct proporțională cu abundența speciei respective de ioni. Înregistratoarele curente nu sînt dotate cu un singur galvanometru ci cu un set de $3 \div 5$ galvanometre cu oglindă, de sensibilități diferite (în mod obișnuit 1 : 3 : 10 : 30 : 100), ceea ce face ca pentru aceeași specie de ioni (același raport m/e), intensitatea picurilor înregistrate să fie diferită. Se obține astfel un spectru de masă conform celui din figura 5.43, unde înregistrarea cu sensibilitatea cea mai

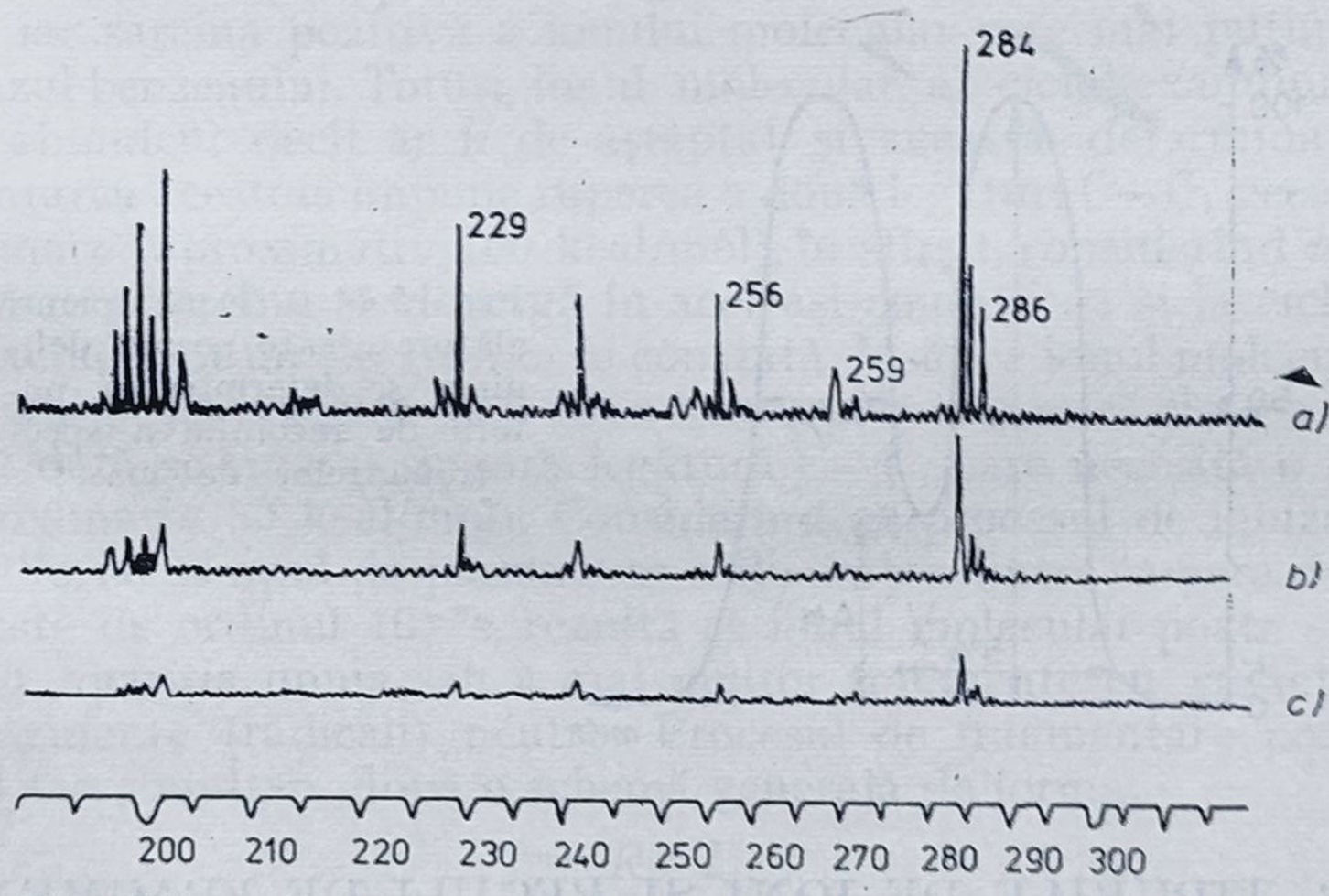


Fig. 5.43. — Fragment dintr-un spectru de masă înregistrat la sensibilități diferite: *a* — spectru pentru numărare, *b*, *c* — spectre pentru măsurare.

ridicată (*a*) corespunde „spectrului pentru numărare", care facilitează numărarea liniilor și atribuirea masei corespunzătore fiecărui ion, iar înregistrările cu sensibilitate mai redusă (*b*, *c*), numite „spectre pentru măsurare", permit măsurarea înălțimii picurilor. În mod obișnuit spectrometrele de masă sînt

prevăzute și cu un instrument de marcare automată a masei, care imprimă cîte un semnal la fiecare 5 sau 10 unități de masă (u), prezentat în partea de jos a benzii de înregistrare a spectrului,

În general unui înregistrator i se cere să permită o înregistrare cît mai clară atît a picurilor foarte intense cît și a celor mai puțin intense și să ofere posibilitatea înregistrării unui număr cît mai mare de picuri într-un interval de timp cît mai scurt.

5.5.2.5. PUTEREA DE REZOLUȚIE A SPECTROMETRELOR DE MASĂ

La un spectrometru de masă prin puterea de rezoluție se înțelege capacitatea acestuia de a separa ioni de raporturi m/e cît mai apropiate. Puterea de rezoluție este dată de raportul $m/\Delta m$, unde m este masa unui anumit ion, iar Δm reprezintă diferența de masă ce mai poate fi sesizată în spectrometru. Două maxime adiacente și de intensități egale pot fi apreciate ca separate (rezolvate) cînd raportul $\Delta H/H$ are o valoare mai mică decît 0,1 pentru scopuri uzuale și de ordinul 0,001 pentru determinări de mare precizie, unde H este înălțimea picurilor considerate iar ΔH adîncimea relativă a văii rezultate din suprapunerea celor două picuri (fig. 5.44). Puterea de rezoluție se determină prin luarea în considerare fie a „lățimei 5%", care reprezintă lățimea picului considerată la 5% din înălțimea acestuia, fie mărimea $2\Gamma_{1/2}$ care este lățimea picului la jumătate din înălțimea acestuia.

Puterea de rezoluție a unui spectrometru de masă depinde de posibilitatea realizării unei separări cît mai fine a ionilor cu mase apropiate la intrarea în detector, proces ce se realizează prin îngustarea lărgimii fantei de la intrarea în detector, prin micșorarea lățimii fasciculului de ioni și prin creșterea razei de curbură a tubului analizorului.

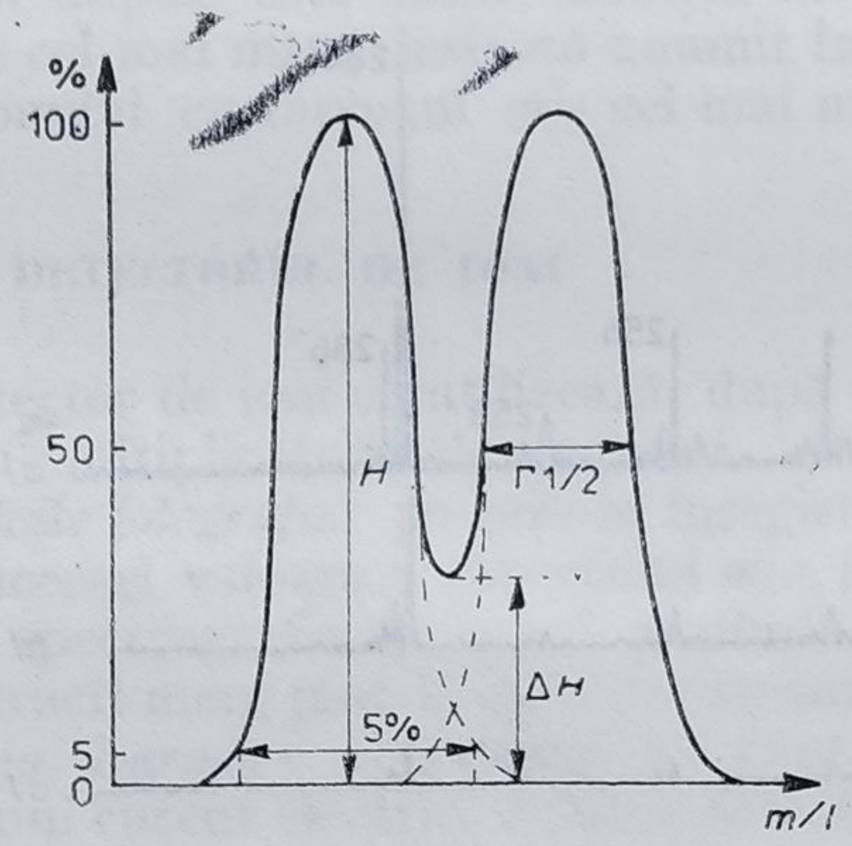


Fig. 5.44. — Două picuri alăturate care permit definirea și determinarea puterii de rezoluție a spectrometrelor de masă.

5.5.3. TIPURILE DE IONI ȘI REGULI DE FRAGMENTARE

Procesul de ionizare depinde de faptul dacă fluxul de particule este format din atomi sau molecule. În cazul fluxurilor de atomi, în camera de ionizare, sub acțiunea fluxului de electroni proiectil aceștia se ionizează imediat ce energia electronilor devine egală sau mai mare decît potențialul de ionizare al atomilor. Se obțin astfel ioni ai tuturor izotopilor ce intră în componența atomului elementului cercetat.

5.5.3.1. IONUL MOLECULAR

În cazul moleculelor procesul devine însă mai complicat, evidențiindu-se, în general, două aspecte. Pentru energii mici ale fluxului electronilor proiectil, de ordinul $5 \div 15$ eV, molecula se ionizează conform relației

$$M + e^- \rightarrow 2e^- + M^+,$$

unde M^+ reprezintă „ionul molecular" sau „ionul părinte", care avînd, în general, bună stabilitate ajunge pînă la înregistrator cu producerea unui pic corespunzător. Energia necesară acestui proces de ionizare depinde de natura electronilor emiși; procesul de emisie fiind mai ușor pentru electronii al căror potențial de ionizare este mai scăzut, rezultă că electronii $\underline{n}$ și π sînt emiși mai ușor decît electronii σ.

Crescînd energia electronilor proiectil peste valoarea potențialului de ionizare, crește și probabilitatea formării „ionilor moleculari", dar în urma emisiei electronilor de ionizare, deși restul electronilor tind să se distribuie cît mai echilibrat, toate legăturile moleculei slăbesc, fapt ce face ca „ionul molecular" rezultat să fie instabil, proces ce se accentuează odată cu creșterea energiei electronilor proiectil. Utilizînd fluxuri de electroni proiectil cu o energie constantă în jur de 70 eV se constată că stabilitatea ionului molecular variază funcție de natura substanței din care provine, în ordinea: hidrocarbură aromatică > polienă aciclică conjugată > compus aliciclic > hidrocarbură normală > cetone > esteri > hidrocarburi ramificate > alcooli.

De exemplu: în cazul benzenului ionul molecular rezultat este foarte stabil deoarece expulzarea de către nucleul benzenic, a unui electron, necesită o energie redusă iar sarcina pozitivă a ionului molecular format este bine stabilizată de către electronii π rămași; în cazul ciclohexanului probabilitatea de formare a ionului molecular ar trebui să fie mai mică, deoarece, datorită stabilității mari a legăturilor σ energia necesară procesului de ionizare este mai mare iar sarcina pozitivă a ionului molecular este mai puțin stabilizată decît în cazul benzenului. Totuși, ionul molecular al ciclohexanului apare stabil și mai abundent decît ar fi de așteptat și aceasta determinat de faptul că fragmentarea acestuia impune ruperea a două legături C—C, ceea ce necesită o energie mare (aproximativ 160 kcal/mol), în sfîrșit, considerînd n-hexanul, a cărui ionizare ar trebui să decurgă în aceleași condiții ca și la ciclohexan, întrucît se exclude tot un electron σ, se constată, însă, că ionul molecular rezultat este mult mai puțin stabil și de o abundență mult mai mică și aceasta deoarece de această dată se rupe o singură legătură C—C, care necesită o energie mai mică (aproximativ 80 kcal/mol). Considerînd că procesul de ionizare durează numai 10^{-15}s, iar timpul de parcurgere a distanței dintre camera de ionizare și detector este de ordinul 10^{-8}s, rezultă că ionul molecular poate suferi transformări cu apariția unuia sau a mai multor fragmente cu caracter ionic și a unor fragmente (radicali) neutre. Procesul de fragmentare poate decurge individual sau simultan, după o schemă generală de forma

$$M^+ \begin{cases} \rightarrow R + I^+ \\ \rightarrow R' + I'^+ \\ \rightarrow R'' + I''^+ \text{ etc.} \end{cases}$$

tinzîndu-se la formarea unor ioni fragmente și a unor radicali cît mai stabili și a eliminării unor particule neutre stabile, ca: N_2, CO_2, H_2O etc.

În urma transformării ionilor moleculari pe lîngă ionii fragmente, mai pot apărea și ioni de transpoziție (rearanjare), ioni metastabili ș. a.

5.5.3.2. IONII DE FRAGMENTARE (IONII FRAGMENTE)

Fragmentarea ionului molecular, ce depinde de structura întregii molecule, are loc cu producerea unor „fragmente cheie" ce sînt legate de prezența în moleculă a unor anumite grupe funcționale. Ionii fragmente se obțin în urma unor procese de rupere a legăturilor din moleculă a căror probabilitate depinde de stabilitatea fragmentelor rezultate, de tăria legăturilor și de nivelul energetic al stării de tranziție. Abundența acestor ioni este determinată de factori ca: efecte inductive, efecte de rezonanță, efecte sterice, polarizabilitatea, formarea unor noi legături, eliminarea unor molecule neutre mici ș. a., care influențează direct labilitatea unora din legături și stabilizarea sarcinii pozitive la ionii fragmente obținuți, cît și stabilitatea fragmentelor neutre eliminate. Se realizează cu o probabilitate mai mare, deci prezintă o abundență mai accentuată, fragmentările ce necesită energii de activare mai mici.

În spectrele de masă fiind decelați o mare varietate de ioni fragmente, se impune o clasificare a proceselor de fragmentare care duc la formarea acestora. Dintre diversele criterii de clasificare, care au numai caracter convențional, se va considera cel în care reacțiile de fragmentare sînt clasificate în: fragmentări simple; fragmentări ce decurg cu transpoziția unui atom de hidrogen; fragmentări complexe; fragmentări ce decurg cu dubla transpoziție a hidrogenului; fragmentări ce implică alte tipuri de transpoziții.

a. *Fragmentări simple* (*S*) au loc cu eliminarea unui fragment (radical sau moleculă) prin ruperea unei singure legături și este generată în cadrul următoarelor tipuri de reacții:

— *Fragmentarea cu eliminarea unui radical alchil*, specifică moleculelor care conțin numai legături σ între atomii componenți.

Sub acțiunea fluxului de electroni proiectil excluderea oricărui electron de legătură din moleculă are loc cu aceeași probabilitate, deoarece tăria legăturilor este aproximativ aceeași iar ionii moleculari rezultați au sarcina pozitivă nelocalizată. Acest tip de fragmentare, se întîlnește la hidrocarburile saturate, acizii grași, alcooli superiori și derivatelor acestora.

— *Scindarea legăturii carbon — heteroatom*, specifică moleculelor ce conțin grupări funcționale de ordinul I, cînd substituentul X, care poate fi F, Cl, Br, I, NR_2, SR, OR, ca urmare a efectului său inductiv, poate cauza reacții de fragmentare.

— *Scindarea alilică*, care apare în cazul lanțurilor ce conțin o legătură dublă, cînd fragmentarea legăturii C—C din poziția β este favorizată față de dubla legătură, carbocationul rezultat fiind stabilizat prin rezonanță. Fragmentările de acest tip sînt specifice hidrocarburilor olefinice, terpenelor, acizilor grași nesaturați și esterilor acestora.

— *Scindarea tropilică* care corespunde scindării legăturii carbon-carbon din poziția β față de un sistem aromatic, cînd nucleul acestuia este substituit cu un rest alchil sau face parte dintr-un sistem policiclic. Formarea ionului de tropiliu este influențată de natura restului *R*, în sensul scăderii abundenței acestuia cînd capacitatea de stabilizare a sarcinii este mai pronunțată.

— *Scindarea „oniu" în α față de legătura simplă C—X* care are loc prin excluderea unui electron neparticipant al heteroatomului și localizarea sarcinii pozitive la acest centru. Stabilizarea radicalului astfel format se realizează prin transferul unui electron al legăturii α, cînd rezultă o slăbire a legăturii respective și deci scindarea acestuia. În cadrul reacțiilor de acest gen ionul de fragmentare se formează prin punerea în comun a electronului desperecheat al heteroatomului cu un electron σ al legăturii α, rezultînd și un radical neutru.

Acest tip de fragmentare se întîlnește în cazul alcoolilor, esterilor, tioeterilor, aminelor, aminoacizilor, hidraților de carbon, alcaloizilor ș. a.

— *Scindarea „oniu" în α față de legătura dublă* $C=X$ care are loc fie prin excluderea unui electron neparticipant al heteroatomului urmată de transferul spre sarcina pozitivă a unui electron al legăturii α, fie prin scindarea unei legături α urmată de participarea electronilor de valență ai heteroatomului la stabilizarea prin rezonanță a ionului carbonil format.

— *Scindarea unei molecule neutre* dintr-un ion de fragmentare prin ruperea unei singure legături depinde de tipul de ion *S* ce suferă la rîndul lui fragmentarea și este des întîlnită în cazul substanțelor ce conțin o grupare carbonilică.

b. *Fragmentări ce decurg cu transpoziția (rearanjarea) unui atom de hidrogen* (*T*). În combinațiile ce conțin grupări funcționale sînt adesea favorizate transpozițiile atomilor de hidrogen din anumite poziții spre alte centre bine definite, transpoziții ce au caracter specific, determinînd modificarea ionului molecular, deci o fragmentare a acestuia, cu generarea ionilor de transpoziție (rearanjare). Fragmentările ce apar decurg în direcții privilegiate și au loc pe baza unor mecanisme ce implică stări de tranziție (de obicei ciclice) de joasă energie, considerate de ordin stereochimic, solicitînd structuri spațiale care să favorizeze apropierea centrelor de reacție ce participă la transpoziții și formarea unor produși cu stabilitate mărită.

Cele mai întîlnite cazuri de asemenea transpoziții, de o deosebită importanță în interpretarea spectrelor de masă și stabilirea structurii unor compuși organici, sînt:

— *Transpoziția (rearanjarea) cu eliminarea unei molecule neutre* $X—H$, întîlnită în cazul unor substanțe ca: alcooli, tioli, amine esteri, halogeni derivați, unii nitrili ș. a., se manifestă prin aceea că, sub acțiunea fluxului de electroni proiectil molecula suferă scindarea grupei funcționale împreună cu un atom de hidrogen din restul moleculei, cu eliminarea unor molecule neutre de preferință HCl sau H_2O.

— *Transpoziția (rearanjarea) McLafferty* constă în migrarea unui atom de hidrogen dintr-o parte a unuii on spre dubla legătură, fiind legat întotdeauna de un atom din poziția γ față de dubla legătură (transpoziție specifică).

Datorită caracterului foarte general al transpoziției McLafferty, aceasta prezintă unele aspecte caracteristice: decurge specific, în sensul că întotdeauna migrează un atom de hidrogen de la substituentul din poziția γ, abundența ionilor de tranziție are valoarea cea mai mare cînd atomul de hidrogen din γ este terțiar, respectiv cea mai mică cînd acest atom este primar; dacă la transpoziția McLafferty concurează un atom de hidrogen și un atom de deuteriu, are loc un „efect izotopic" în defavoarea deuteriului; transpoziția McLafferty are loc în cazul tuturor ionilor indiferent de faptul dacă numărul electronilor este par sau impar; în sistemele rigide, pentru ca transpoziția să aibă loc, se impune ca distanța dintre atomul de hidrogen ce migrază și atomul receptor să fie mai mică decît 1,8 Å; dacă atomii de hidrogen din poziția γ sînt înlocuiți cu grupe metil transpoziția McLafferty nu are loc; ionul sub formă enolică format în transpoziția McLafferty se fragmentează fără ca în prealabil să treacă în forma cetotautomeră; dacă structura unui ion format într-o asemenea transpoziție este adecvată unei noi transpoziții, repetarea procesului are loc cu ușurință; transpoziția poate avea loc și parțial nespecific, în sensul că nespecificitatea este mai frecventă la ionii cu număr par de electroni decît la cei cu număr impar de electroni; dacă atomul de hidrogen în poziția γ este legat de un carbon implicat într-o dublă legătură transpoziția McLafferty nu are loc.

— *Retroadiții — 1,4* cînd o moleculă conține două grupări funcționale vecine și are loc ca rezultat al eliminării unei molecule neutre formate dintr-un atom de hidrogen al unei funcții și un alt atom (sau grup de atomi) al unei alte funcții care se află în vecinătatea celei dintîi. Mecanismul fragmentării implică o stare de tranziție ciclică hexaatomică, eliminarea avînd loc cu mult mai ușor pentru izomerul orto decît pentru cel para, efect numit în spectrometria de masă „orto efect" cu implicații importante în analiza structurală organică.

— *Transpoziția hidrogenului în ioni de fragmentare „oniu"*. Dacă în urma fragmentărilor de tip *S* resturile ionilor „oniu" sînt radicali alchil ce conțin cel puțin doi atomi de carbon, ionii respectivi, în urma migrării unui atom de hidrogen, sufăr fragmentări secundare cu eliminarea de olefină.

— *Transpoziția ion — dipol* este un tip specific de transpoziție a hidrogenului de la un centru ionic (sau radical ionic) spre grupări dipolare; este cazul esterilor metilici ai hidroxi și ceto-acizilor cu catenă lungă cînd atomul de hidrogen transpus este activat fie prin vecinătatea unei grupe carbonil, fie prin situarea sa la centrul de localizare a sarcinii, transpoziția avînd loc independent de numărul grupărilor metil dintre grupa OCH_3 și atomul de hidrogen.

c. *Fragmentări complexe (C)*, cuprind reacțiile ce au loc în ionii ce conțin un sistem ciclic sau/și un sistem aromatic, în care se elimină fragmente cu atomi din cicluri. Tipurile mai reprezentative a acestor fragmentări sînt:

— *Fragmentarea „retro — Diels — Alder"* se datorește faptului că o legătură dublă într-un sistem ciclic nu mai poate migra, ca în cazul sistemelor deschise, ce induce o fragmentare caracteristică, în cadrul căreia, funcție de natura substituenților, sarcina pozitivă poate rămîne la componenta dienică sau la componenta filodienică. Această fragmentare, de o mare utilitate în analiza structurală a alcaloizilor, terpenoidelor, steroidelor, are loc și în cazul hidrocarburilor aromatice condensate ce conțin un ciclu hidrogenat.

— *Fragmentările heterociclurilor aromatice cu inele de cinci atomi*, monoheteroatomice, constau în aceea că alături de scindarea β față de ciclu, heterociclurile aromatice cu 5 atomi pot suferi și ruperea legăturii dintre heteroatom și unul din atomii de carbon adiacenți dînd ioni, care pe considerente energetice, ce implică deplasări de electroni, se pot fragmenta pe trei căi: cu formarea unui ion stabil de tip „oniu"; cu eliminarea unei molecule neutre de acetilenă și formarea unui ion; cu formarea unui ion (ciclopropeniu) deosebit de stabil, datorită stabilizării sarcinii electrice de către perechea electronilor π.

— *Fragmentarea aliciclurilor substituente* este specifică cetonelor și alcoolilor aliciclici, terpenelor, steroidelor și alcaloizilor, cînd la ionul molecular, format printr-o fragmentare simplă, pentru eliminarea unui fragment neutru este necesară ruperea a încă unei legături, însoțită sau nu de transferul unui atom de hidrogen. Numărul legăturilor scindate și al atomilor de hidrogen transferați variază funcție de natura acestor substanțe, scindarea putînd avea loc în trepte sau fiind concentrată.

d. *Fragmentări ce decurg cu transpoziția a doi atomi de hidrogen* (dublă transpoziție, DT). Această transpoziție se manifestă prin existența în spectrele de masă a unor picuri, care nu pot fi explicate decît admițînd o transpoziție simultană a doi atomi de hidrogen de la grupa de atomi ce urmează a se elimina spre fragmentul ionic ce se formează. Cele mai reprezentative tipuri de asemenea transpoziții sînt:

— *Fragmentarea moleculelor de esteri și carbonați ai alcoolilor cu minimum doi atomi de carbon* decurge în sensul că legătura de $O\text{-}CH_2$ suferă un proces de fragmentare ce implică o dublă transpoziție a hidrogenului.

— *Fragmentarea moleculelor conținînd grupe funcționale la atomii de carbon învecinați*, specifică unor substanțe ca tiol-alcoolii, etilenglicol, epoxizii ș. a., constă în apariția unui ion protonat stabil în urma unei duble transpoziții a hidrogenului.

— *Fragmentarea retro—Diels—Alder a unor dicetone policiclice* decurge inițial printr-o fragmentare retro—Diels—Alder obișnuită ce este urmată de o nouă fragmentare determinată de un dublu transfer al hidrogenului în restul moleculei spre un ciclu ce este obișnuit benzochinona sau naftochinona.

e. *Transpozițiile de schelet (TS)* sînt caracterizate prin modificarea scheletului unor molecule sub acțiunea fluxului de electroni proiectil și constau din migrarea unor grupe, scindarea de molecule neutre din părțile neterminate ale unor molecule ș. a., cum sînt:

— *Transpozițiile grupelor alchil, aril, alcoxil* ce sînt bazate pe migrarea grupelor menționate însoțite de un proces de fragmentare și sînt caracteristice cetonelor biciclice, hidroxi și metaxi-ciclohexanonei, zaharurilor permetilate și peracetilate ș. a.

— *Transpoziția cu eliminarea de molecule stabile* are loc cu scindarea unei molecule neutre din părțile neterminate ale moleculei, cum sînt: scindarea de oxid de carbon (observată la *p*-benzochinonă, antrachinonă, benzotroponă, fenol, unele combinații carbonilice neciclice ș. a.); scindarea de bioxid de carbon (întîlnită, în special, la unele tipuri de esteri și compuși înrudiți); scindarea de monoxid și bioxid de sulf (specifică sulfoxizilor, sulfonelor analoge și sulfonilamidelor); scindarea de formaldehidă (întîlnită la acetolii formaldehidei); scindarea de acid cianhidric sau de nitrili (întîlnită la substanțe ce conțin azot, la oxime, semicarbazone, tiosemicarbazone ș. a.) și scindarea de sulf (specifică sulfurilor și disulfurilor).

5.5.3.3. IONI METASTABILI

Fragmentarea unui ion molecular, de masa m_1, cu formarea unui ion fragment de masă m_2 și eliminarea unui fragment neutru, poate avea loc atît în camera de ionizare cît și pe parcursul traiectoriei dintre camera de ionizare și detector.

Dacă fragmentarea are loc în camera de ionizare, deoarece nu toți ionii moleculari se fragmentează, la detector ajung atît ionii de masă m_1, generînd picul m_1/e, cît și ionii de masă m_2, generînd picul m_2/e. Viața ionului molecular fiind însă de ordinul 10^{-5}s, el poate suferi fragmentări, cu producerea ionului m_2^+ și în timpul zborului dintre camera de ionizare și detector. De această dată, însă, ionul fragment m_2^+ a fost accelerat în camera de ionizare ca ion molecular de masă m_1 și nu ca ion de masă m_2, ceea ce are ca rezultat o deviere diferită a acestuia în cîmpul analizorului magnetic și focalizarea lui într-un punct diferit de al ionului fragment m_2^+ produs în camera de ionizare. Rezultă astfel, un nou pic m^*/e, unde m^* reprezintă masa aparentă a ionului m_2^+ produs în timpul zborului ionului molecular, denumit *ion metastabil*, ce se exprimă funcție de m_1 și m_2, conform relației

$$m^* = (m_1+m_2)/2. \qquad (5.66)$$

În aceste condiții, în cazul unei specii de ioni moleculari de masă m_1, spectrul de masă indică faptul că o parte a acestora sînt stabili (picul m_1/e), o altă parte se fragmentează în camera de ionizare, cu producerea unui ion

fragment (picul m_2/e) iar o a treia parte avînd o stabilitate intermediară generează pe parcursul de zbor ioni metastabili (picul m^*/e), care are o importanță deosebită în analiza spectrelor de masă.

Deoarece, în relația (5.66) masele m_1 și m_2 sînt necunoscute, pentru determinarea ionului care generează ionul metastabil se iau din spectrul de masă perechi de mase m_1 și m_2 și se introduc în relație pînă se obține pentru m^* o valoare calculată egală cu cea determinată din spectru. Ionul de masă m_1, astfel stabilit, este cel ce dă naștere ionului metastabil. Pentru determinarea mai rapidă a ionilor de masă m_1 și m_2, Beynon a întocmit tabele în care pentru fiecare valoare a lui m^*, cuprinsă între 1 și 500, sînt redate toate tranzițiile posibile $m_1 \rightarrow m_2$.

Logaritmînd relația (5.66) și scriind-o sub forma

$$(\lg m_1 + \lg m^*)/2 = \lg m_2, \tag{5.67}$$

Beynon arată că pe baza ei se pot realiza nomograme, formate din trei scări logaritmice echidistante la care orice dreaptă care le intersectează determină trei puncte, cărora le corespund valorile m_1, m_2 și m^*, ce satisfac relația (5.67). Ionii m_2^+ pot suferi, la rîndul lor, fragmentări secundare în ioni m_3^+, aceștia în ioni m_4^+ ș.a.m.d., cu apariția altor ioni metastabili.

5.5.3.4. ALTE TIPURI DE IONI

În camera de ionizare, sub acțiunea fluxului de electroni proiectil, pot apare și alte tipuri de ioni, ca:

— *ioni cu sarcină multiplă*, ce sînt generați sub acțiunea fluxurilor de electroni cu energie mai mare decît 30 eV, cînd ionii moleculari sau ionii fragmente rezultați în urma a două sau chiar trei ionizări simultane sau succesive, ajung să aibă o sarcină pozitivă dublă sau chiar triplă;

— *ioni de coliziune* ce apar în camera de ionizare, în urma coliziunii dintre moleculele neutre și ionii formați sub acțiunea fluxului de electroni;

— *ioni negativi* ce apar în camera de ionizare, în urma capturării de către moleculele neutre a unor electroni, posedînd astfel o sarcină negativă.

5.5.4. SPECTRE DE MASĂ ȘI PICURI CARACTERISTICE

5.5.4.1. SPECTRUL DE MASĂ

Spectrul de masă reprezintă înregistrarea tuturor ionilor rezultați prin bombardarea fluxurilor de atomi sau molecule cu un fascicul de electroni de energie determinată. Abundența diverșilor ioni formați în camera de ionizare a spectrometrului de masă fiind diferită, spectrul de masă reprezintă și o înregistrare a abundenței relative a acestora în funcție de valoarea raportului m/e. În cadrul unui spectru de masă înregistrat, diversele specii de ioni sînt reprezentate prin semnale (fig. 5.43) a căror poziție în spectru este definită de valoarea raportului m/e (adică de însăși masa ionului, deoarece în mod obișnuit $e = 1$) și a căror intensitate (înălțime) este definită de abundența speciei de ioni considerate.

Spectrele de masă fiind înregistrate pe hîrtie sensibilă la lumină și pe un spațiu extins, de ordinul metrului, informațiile pe care le conține sînt

prelucrate și reprezentate fie sub formă de grafic al intensităților semnalelor, ce sînt dependente de abundențele relative, în funcție de valoarea raportului *m/e*, fie sub formă de tabele cu două coloane care conțin valorile raporturilor *m/e* și abundențele relative. În figura 5.45 și tabelul 5.1 sînt redate reprezentarea

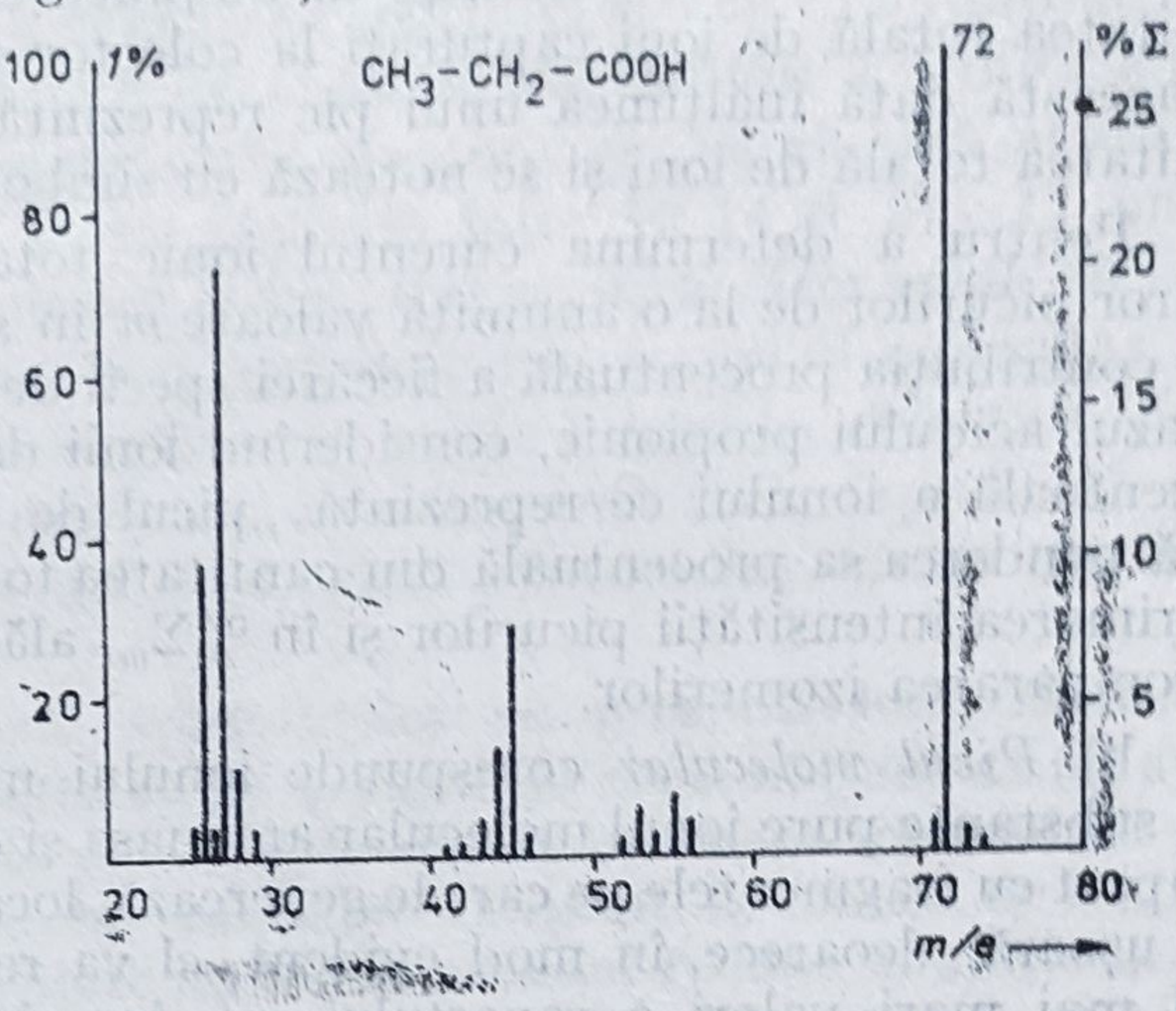


Fig. 5.45. — Spectrul de masă al acidului propionic redat sub formă de diagramă.

grafică și reprezentarea sub formă de tabel a spectrului de masă al acidului propionic [13].

5.5.4.2. PICURI CARACTERISTICE

Într-un spectru de masă semnalele înregistrate și care sînt determinate de prezența anumitor specii de ioni, poartă denumirea de „picuri". Prezența, poziția și intensitatea picurilor în spectrul de masă, dau informații complete asupra ionilor care i-au generat și pe baza lor se poate determina structura moleculei din a cărei distrucție au rezultat ionii înregistrați în spectru. Pentru ca toate picurile înregistrate în spectru și care interesează să fie suficient de intense este necesar ca intensitatea curentului de ionizare, adică intensitatea fluxului de electroni proiectil, în camera de ionizare să aibă o valoare cuprinsă între 10 și 30 μA;

Tabelul 5.1

Spectrul de masă al acidului propionic redat sub formă de tabel

m/e	*I*, %	*m/e*	*I*, %	*m/e*	*I*, %
25	5,2	42	1,3	55	7,4
26	38	43	5,8	56	2,6
26,5	0,15	44	14	71	4,3
27	74	45	32	72	100
27,5	0,26	46	2,5	73	3,5
28	12	52	1,4	74	0,48
29	4,3	53	6		
41	1,2	54	2,3		

Dintre picurile ce apar într-un spectru de masă prezintă interes următoarele picuri caracteristice:

a) *Picul de bază și abundențele relative ale picurilor*. Pentru determinarea abundenței fragmentelor purtătoare de sarcini (ionilor) ce apar în procesul de ionizare și distrucție a moleculelor substanței analizate, în funcție de valoarea raportului *m/e*, în spectrul molecular se alege drept etalon al abundenței relative cel mai intens semnal din spectru numit *pic de bază*, căruia i se atribuie valoarea de 100% și în raport cu acesta se determină intensitatea procentuală (*I*, %) a fiecărui pic, care reprezintă abundența relativă procentuală a fiecărei specii de ioni. Operația este cunoscută sub denumirea de *normalizare* a spec-

trului. În spectrul de masă al acidului propionic picul de bază, de intensitate 100 %, corespunde ionului al cărui raport *m/e* are valoarea 72 (figura 5.45 și tabelul 5.1).

Un alt etalon de referință al abundenței fragmentelor îl constituie și cantitatea totală de ioni capturați la colector și care definesc curentul ionic. De această dată înălțimea unui pic reprezintă ponderea sa procentuală din cantitatea totală de ioni și se notează cu simbolul % Σ_m.

Pentru a determina curentul ionic total, se însumează intensitățile tuturor picurilor de la o anumită valoare *m* în sus, a masei ionilor, condiție în care contribuția procentuală a fiecărei specii de ioni se determină ușor. Astfel, în cazul acidului propionic, considerînd ionii de la $m=25$ în sus, contribuția procentuală a ionului ce reprezintă „picul de bază" la curentul ionic total, adică ponderea sa procentuală din cantitatea totală de ioni este de 28,3% Σ_{25}. Exprimarea intensității picurilor și în $\%\Sigma_m$, alături de *I*, %, este foarte utilă în compararea izomerilor.

b) *Picul molecular* corespunde ionului molecular, și întrucît în cazul unei substanțe pure ionul molecular are masa și deci raportul *m/e* cel mai mare în raport cu fragmentele pe care le generează, localizarea lui în spectrul de masă este ușoară, deoarece, în mod evident, el va reprezenta picul ce corespunde celei mai mari valori a raportului *m/e* înregistrată în spectru. Dacă ionul molecular are și o bună stabilitate, atunci abundența lui în raport cu cea a fragmentelor pe care le produce este preponderentă, iar picul molecular reprezintă în același timp și picul de bază. Sînt însă cazuri, cînd datorită instabilității ionului molecular sau prezenței unor impurități, picul molecular poate să lipsească din spectru, să aibă o intensitate foarte mică sau să nu corespundă celei mai mari valori a raportului *m/e*. În aceste situații se impune o studiere a spectrului de masă și sub alte aspecte ca:

— *Regula azotului*, conform căreia masele moleculare ale compușilor organici și deci și ale ionului molecular, cu excepția celor ce conțin un număr impar de atomi de azot, sînt pare și în acest caz, dacă substanța analizată nu conține azot și totuși ultimului pic îi corespunde pentru masă o valoare impară, rezultă sigur că acest pic nu este picul molecular.

— *Spectrele înregistrate la energii joase* sînt necesare atît în cazul în care în spectrul de masă apar și picuri plasate la valori ale raportului *m/e* mai mari decît cel corespunzător picului molecular și care sînt atribuite ionilor moleculari de impuritate sau fragmentelor acestora, cît și în cazul în care, deși substanța este pură, intensitatea picului molecular este neglijabilă în raport cu cea a picurilor corespunzătoare fragmentelor. Atît în primul cît și în al doilea caz, prin micșorarea energiei fluxului de electroni proiectil procesele de fragmentare, atît a moleculelor de bază, cît și a celor de impuritate, se reduc pînă la anularea lor totală, ceea ce determină în spectrul de masă o scădere a intensității picurilor datorate fragmentelor, pînă la dispariția acestora și o creștere a intensității picului molecular. Dacă substanța conține impurități a căror ioni moleculari produc în spectru picuri plasate la valori ale raportului *m/e* mai mari decît cel corespunzător ionului molecular al substanței, aceștia menținîndu-se și în condițiile unor energii joase, pentru eliminarea lor se impune o purificare a substanței.

c) *Picuri nelogice*. Picurile corespunzătoare fragmentelor produse de ionul molecular sînt plasate în spectru, de regulă, la valori ale raportului *m/e* mai mici decît cea a picului molecular. Dar poziția acestora în spectru nu este întîmplătoare ea fiind determinată de atomul, sau grupul de atomi pe care

ionul molecular îi elimină în procesul de fragmentare. Astfel, dacă ionul molecular elimină un atom de hidrogen, picul fragmentului rezultat va fi plasat, în raport cu picul molecular, la o valoare a raportului *m/e* cu o unitate de masă mai mică, dacă elimină o grupă metil fragmentul rezultat va fi plasat, în raport cu picul molecular, la o valoare a raportului *m/e* cu 15 unități de masă mai mică ș. a. m. d. Se constată că în procesul de fragmentare a tuturor ionilor organici cunoscuți, în urma fragmentării acestora, nu se elimină atomi sau grupe de atomi a căror masă să fie cuprinsă între $3 \div 14$ și $21 \div 25$ unități convenționale de masă, adică nu pot apărea fragmente a căror masă să fie cu $3 \div 14$ și $21 \div 25$ unități de masă mai mică decît cea a ionului molecular. Prezența în spectrul de masă a unor picuri în aceste intervale, denumite *picuri nelogice*, poate fi atribuită fie existenței unor impurități, fie faptului că picul din spectru corespunzător celei mai mari valori a raportului *m/e* nu reprezintă picul molecular.

d) *Picuri M+1.* În cazul substanțelor ce prezintă ioni moleculari foarte instabili există posibilitatea ca în spectrul de masă obținut să nu apară picul molecular, pe baza căruia să se poată determina masa moleculară M a substanței, care este și masa ionului molecular. Obișnuit, în camera de ionizare, procesele de ionizare și fragmentare au loc la presiuni reduse, condiție în care numărul coliziunilor dintre ionul molecular și moleculele neutre este mic. Mărind presiunea, numărul acestor coliziuni crește, ceea ce antrenează o creștere a probabilității ca în urma coliziunii molecula neutră să cedeze ionului molecular instabil, de masă M, un atom de hidrogen, transformîndu-l într-un ion fragment stabil, de masă $M+1$, care în spectrul de masă generează picul $M+1$, a cărui intensitate crește odată cu creșterea presiunii din camera de ionizare. Acest pic fiind localizat în spectru la o valoare a raportului *m/e* egală cu $M+1$, prin scăderea din această valoare a unei unități atomice de masă se obține masa ionului molecular, deci masa moleculară M. Această metodă de determinare a masei moleculare este folosită în cazul combinațiilor ce posedă heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanți, ca: alcoolii, aminele, eterii, esterii, nitrilii, aminoalcoolii, aminoacizii, la care ionii de tip $M+1$ sînt foarte stabili.

e) *Picuri izotopice.* Majoritatea elementelor chimice găsindu-se în natură sub forma mai multor izotopi și moleculele, în compoziția cărora intră, nu sînt monoizotopice ci sînt formate din diferiți izotopi. Din această cauză, moleculele aceleiași substanțe pot avea mase moleculare diferite, fapt ce se reflectă în spectrul de masă, unde alături de picul molecular și cel de bază apar o serie de picuri suplimentare, datorate diverselor contribuții izotopice. Astfel, în cazul metanului, alături de picul plasat la valoarea $m/e=16$ și care corespunde moleculei $^{12}CH_4$, mai apar încă două picuri izotopice: unul pentru valoarea $m/e=17$, care corespunde fie moleculei $^{13}CH_4$ (unde izotopul ^{12}C a fost înlocuit cu ^{13}C) sau moleculei $^{12}CH_3D^+$ (unde un H a fost înlocuit cu D^+), iar celălalt pentru valoarea $m/e=18$, care corespunde fie moleculei $^{12}CH_2D_2^+$ (unde 2H au fost înlocuiți cu $2D^+$), fie moleculei $^{13}CH_3D^+$ (unde ^{12}C a fost înlocuit cu ^{13}C iar un H a fost înlocuit cu D^+). Deoarece abundența izotopului ^{13}C este de numai 1%, picul izotopic $M+1$, corespunzător moleculei $^{13}CH_4$ trebuie să aibă o intensitate de numai 1% din intensitatea picului corespunzător ionului molecular ce corespunde moleculei $^{12}CH_4$. Alături de picul $M+1$, ce poate fi cauzat de izotopii ^{13}C, ^{15}N și ^{17}O, poate apărea și un pic $M+2$, datorat prezenței a $2\,^{13}C$ sau ^{18}O ș.a.m.d.

5.5.5. APLICAȚII ALE SPECTROMETRIEI DE MASĂ

Spectrometria de masă oferă o metodă rapidă și precisă pentru determinarea maselor atomice, moleculare și a izotopilor respectivi, de stabilire a formulei moleculare, de analiză cantitativă a unor amestecuri de compuși organici și de investigare a structurii acestor compuși.

5.5.5.1. DETERMINAREA MASEI MOLECULARE

Determinarea masei moleculare, M, este legată în cadrul spectrometriei de masă de posibilitatea determinării și localizării corecte în spectrul de masă a ionului molecular, întrucît masa acestuia reprezintă și masa moleculară. În general ionul molecular corespunde picului din spectru pentru care raportul m/e are valoarea cea mai mare. În aceste condiții determinarea masei ionului molecular se face fie utilizînd o modalitate automată de marcare a maselor pe spectrul înregistrat, fie utilizînd picuri etalon. În acest ultim caz, în camera de ionizare se introduc și vapori ai unor substanțe de mase moleculare cunoscute, care în spectrul înregistrat prezintă picuri etalon în raport cu care se determină masa picului molecular. Pentru obținerea picurilor etalon se utilizează substanțe ca: HO, care prezintă picul etalon la $m/e=17$; OH_2, picul etalon la $m/e=18$; urme de aer, care produc picuri etalon la $m/e=28(N_2)$, $m/e=32$ (O_2), $m/e=44$ (CO_2); argonul, pic etalon la $m/e=40$; cei doi izotopi ai xenonului, picuri etalon la $m/e=126$ și $m/e=136$ ș.a.m.d.

Sînt însă situații în care picul ionului molecular nu corespunde valorii celei mai mari a raportului m/e, ci datorită prezenței unor impurități cu masă moleculară mai mare apar picuri și pentru valori ale raportului m/e mai mari decît cea a picului molecular. Prezența și recunoașterea în acest caz, a picurilor $M+1$, $M+2$ etc. permite să se determine imediat masa picului molecular și deci masa moleculară M. Dacă însă picurile apărute la valori mari ale raportului m/e nu sînt de genul picurilor $M+1$, $M+2$, fiind vorba de un amestec atunci, în camera de ionizare se efectuează o distilare fracționată a acestuia obținîndu-se, la temperaturi mai mici, o abundență mai mare pentru picurile ce corespund produsului mai volatil care scad odată cu creșterea temperaturii. Pe această cale se poate diferenția ușor un amestec de o substanță pură. În cazul în care intensitatea picului molecular este mică în comparație cu cea corespunzătoare altor picuri din spectru, se micșorează energia fluxului de electroni proiectil, ceea ce antrenează o creștere a abundenței picului molecular, depistarea precisă a acestuia în spectru și evident determinarea precisă a masei moleculare.

În spectrometria de masă prezintă un deosebit interes posibilitatea de a determina masa moleculară a unui compus prin interpretarea numai a unei părți din spectru. În acest scop vom reda, după [13], spectrul de masă reprezentat în figura 5.46. Se constată că acest spectru prezintă un pic de bază pentru $m/e=59$ precum și picurile de la $m/e=73$, 71 și 70. Deoarece în spectru nu apare nici unul din picurile caracteristice compușilor cu azot, picul care corespunde celei mai mari valori a raportului $m/e=73$ fiind un număr impar, conform regulii azotului, nu poate reprezenta picul ionului molecular. Aceasta rezultă și din faptul că picul de bază $m/e=59$ se află în raport cu picul $m/e=73$, la o diferență de masă ce corespunde la 14 unități de masă, adică acest pic de bază ar trebui să se încadreze în categoria picurilor nelogice. Pe baza acestor considerente se admite că picurile ce corespund valorilor $m/e=70$, 71 și 73 reprezintă fragmente ale unui ion molecular mai greu, în sensul că fragmentul cu $m/e=70$ ar rezulta din acesta prin eliminarea unei molecule de apă (pentru

care corespunde picul cu $m/e=18$), iar fragmentul cu $m/e=73$, ar rezulta prin eliminarea unei grupe metil (pentru care corespunde picul cu $m/e=15$). În acest caz ionului molecular ar trebui să-i corespundă un pic de valoare $m/e=73+15=88$ sau $70+18=88$, pic ce nu apare în spectrul analizat. Dacă se admite

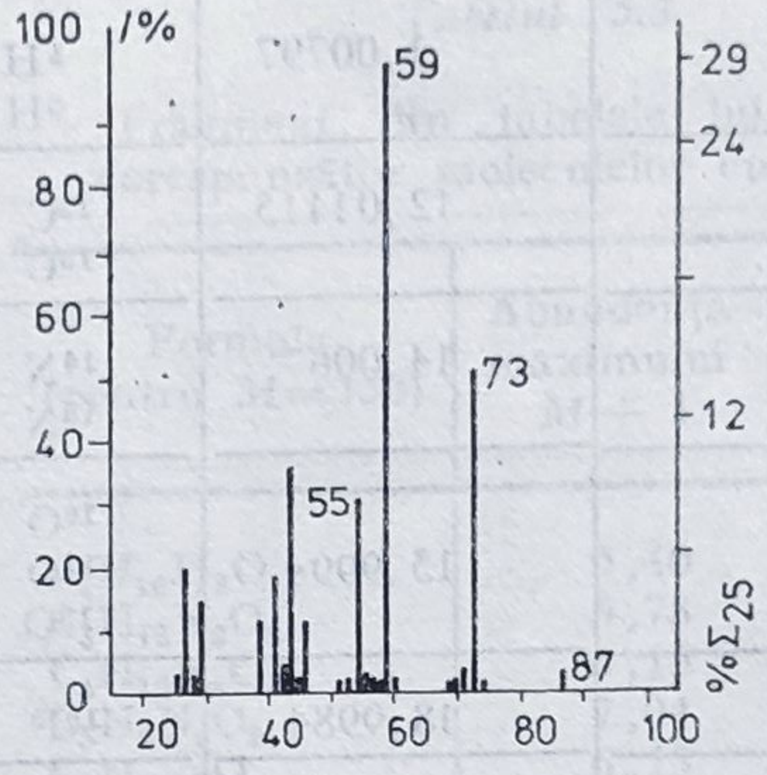


Fig. 5.46. — Spectrul de masă al 2-metil-2-butanolului.

pentru ionul molecular valoarea $m/e=88$, atunci picul de bază cu $m/e=59$ este plasat la $88-59=29$ unități de masă în raport cu ionul molecular, valoare ce corespunde eliminării unei grupe etil din ionul molecular. În acest caz spectrul considerat ar trebui să corespundă compusului cu masa moleculară egală cu 88 și care poate genera fragmentele înregistrate în spectru pe baza eliminării grupelor menționate. Acest compus este 2-metil-2-butanolul, iar spectrul de masă redat în figura 5.46 corespunde în adevăr acestuia.

5.5.5.2. DETERMINAREA MASELOR IZOTOPICE

Luînd în considerare numărul de izotopi pe care-l au, elementele chimice pot fi împărțite în: monoizotopice (cum sînt: F, P, I ș. a.); biizotopice la care masele atomice ale izotopilor diferă între ele cu o unitate de masă (de exemplu H, C, N etc.); biizotopice, la care izotopii diferă prin două unități de masă (cum sînt: Cl, Br, ș. a.); triizotopice ș.a.m.d. Compușii organici conținînd, în general, elemente biizotopice vom lua în considerare pe cei ce intervin mai frecvent în asemeni compuși a căror abundență este dată în tabelul 5.2. Pentru determinarea maselor izotopice se iau în considerație picurile $M+1$ și $M+2$, ținînd seama că cea mai mare contribuție la abundența maximului $M+1$ o aduc atomii ^{13}C, ^{33}S, ^{15}N, iar la maximul $M+2$ atomii ^{18}O, ^{34}S, ^{37}Cl și ^{81}Br. Intensitățile acestor picuri depind de raportul abundenței naturale a izotopilor acestor atomi; astfel, abundența izotopilor carbonului fiind $^{12}C:^{13}C=91:1$, pentru molecula de metan rezultă un pic intens la $m/e=16$ și un alt pic izotopic de aproape numai 1% din intensitatea primului la $m/e=17$, iar în cazul benzenului, deoarece contribuția izotopică crește cu numărul atomilor de carbon, pe lîngă picul molecular corespunzător valorii $m/e=78$, de abundență 100%, apare și picul izotopic $M+1$, deci cu $m/e=79$, a cărui abundență este în acest caz de circa 7% ($6\times1{,}08$) din cea a picului M. Existența izotopilor clorului și bromului și numărul acestora este dat de prezența picurilor izotopice $M+2$, $M+4$, $M+6$, ce apar în spectrul de masă, iar intensitatea picurilor izotopice depinde de abundența naturală a acestor izotopi, astfel, în cazul bromului abundențele celor doi izotopi ^{79}Br și ^{81}Br fiind aproape egale și intensitățile picurilor M și $M+1$ vor fi aproximativ egale. În com-

Tabelul 5.2

Masele atomice și abundența relativă a izotopilor naturali ai unor elemente

Element	Masa atomică	Izotop	Masa nucleului	Abundența relativă
H	1,00797	^{1}H	1,007825	99,9855
		^{2}H	2,014102	0,0145
C	12,01115	^{12}C	12,000000	98,892
		^{13}C	13,003354	1,108
N	14,0067	^{14}N	14,003074	99,633
		^{15}N	15,000108	0,367
O	15,9994	^{16}O	15,994915	99,759
		^{17}O	16,999162	0,037
		^{18}O	17,999160	0,204
F	18,9984	^{19}F	18,998405	100
S	32,064	^{32}S	31,972074	95,018
		^{33}S	32,971460	0,750
		^{34}S	33,967864	4,215
Cl	35,453	^{35}Cl	34,968853	75,7705
		^{37}Cl	36,965903	24,2295
Br	79,909	^{79}Br	78,918328	50,537
		^{81}Br	80,916287	49,463
I	126,904	^{127}I	126,904471	100

binațiile în care intră fie doi atomi de clor sau de brom fie un atom de clor și unul de brom, apare și picul $M+4$. Localizarea tuturor acestor picuri izotopice în spectrul de masă permite determinarea cu ușurință a maselor izotopice. Dar prezența și natura izotopilor într-un compus, cît și localizarea picurilor izotopice permit a se determina masa moleculară a acestuia. Se va considera pentru elucidare un exemplu concret de asemenea compus. Fie un spectru de masă în care apar două picuri caracteristice la valorile $m/e=64$ și $m/e=66$, intensitatea picului de la $m/e=64$ fiind de trei ori mai mare decît a celui corespunzător valorii $m/e=66$. Or, în natură, în raportul 3:1 se găsesc numai izotopii clorului și anume $^{35}Cl:^{37}Cl=3:1$. În aceste condiții se poate admite că picurile cu $m/e=64$ și 66 corespund ionilor moleculari ce conțin cei doi izotopi ai clorului. Întrucît diferențele dintre masele izotopice a celor doi ioni moleculari și masele atomice ale izotopilor clorului duc la aceeași valoare $64-35=29$ și $66-37=29$, rezultă că restul atomilor din moleculă corespund unei combinații de masă moleculară egală cu 29. Acestei valori a masei moleculare îi corespund mai multe combinații ca: NH, CHO, CH_3N, C_2H_5..., dintre care cea mai probabilă este combinația C_2H_5, care împreună cu molecula de clor formează molecula de clorură de etil (C_2H_5Cl).

5.5.5.3. DETERMINAREA FORMULEI MOLECULARE

Pentru determinarea formulei moleculare a unui compus ce prezintă un spectru de masă caracteristic, în primul rînd, după cum s-a arătat, se determină masa moleculară a acestuia, ceea ce implică determinarea și localizarea

cu precizie în spectru a ionului molecular de masă M. Se iau apoi în considerare picurile din regiunea maselor mari și anume picurile $M+1$ și $M+2$, corespunzătoare ionilor izotopici, care furnizează informații asupra naturii atomilor ce intră în componența moleculei. Ținînd seama de valorile intensităților relative a picurilor M, $M+1$ și $M+2$, Beynon a determinat pentru fiecare valoare a masei moleculare și funcție de abundența ionilor izotopici $M+1$ și $M+2$, formulele brute ale moleculelor posibile, care au fost trecute în tabele (în tabelul 5.3 sînt redate tipurile de molecule posibile pentru masa moleculară $M=150$). Formulelor brute posibile li se aplică apoi regula azotului ceea ce duce la eliminarea unora din ele. În continuare, pentru a determina grupele funcționale ale moleculei, se iau în considerare picurile al căror raport m/e este mai mic decît cel corespunzător ionului molecular; astfel, notînd cu M masa ionului molecular, orice pic caracterizat în spectru printr-o masă M-15 corespunde unui ion fragment, rezultat din molecula de bază prin eliminarea unei grupe funcționale neutre cu masa egală cu 15. Dar acestei mase îi corespund grupele CH_2+H, CH_3 sau $NH-$ și întrucît prima și cea de a treia grupă nu sînt favorizate energetic, rezultă că pentru picul $M-15$ singura posibilitate de interpretare corespunde scindării din moleculă a unei grupe CH_3. Pe baza unor raționamente analoge se stabilește că picul $M-18$ corespunde eliminării unei molecule de apă (constituind dovada existenței în moleculă a unei grupe alcoolice sau acide); picurile $M-36$ și $M-38$ pot fi datorate scindării unor molecule de $H^{35}Cl$ și $H^{37}Cl$ (indicînd un derivat clorurat); picurile $M-30$ și $M-38$, indică scindarea succesivă NO urmată de CO (specifică nitroderivaților aromatici); picurile nelogice $M-(3-14)$ și $M-(21-25)$ indică prezența sigură a unor impurități ș.a.m.d. Pe baza acestor informații, obținute din studiul spectrului de masă a moleculei analizate și luînd în considerație atît tabelele întocmite de McLafferty, în care sînt redați, funcție de masă, principalii ioni din spectrele de masă și structura pe care o indică aceștia, cît și tabelele întocmite de Beynon, care prezintă formulele moleculare brute posibile pentru diverse mase moleculare, funcție de abundența maximelor, $M+1$ și $M+2$, se poate determina formula moleculei respective. Pentru elucidare se va analiza un caz concret (după [11]), pe baza

Tabelul 5.3

Fragment din tabelele lui Beynon corespunzător moleculelor cu $M = 150$

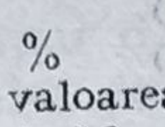
Formula (pentru $M=150$)	Abundența maximului $M+1$	Abundența maximului $M+2$
$C_4H_{10}H_2O$	5,40	0,92
$C_4H_{12}N_3O_3$	5,78	0,74
$C_4H_{10}N_4O_2$	6,15	0,56
$C_5H_2N_4O_2$	7,04	0,62
$C_5H_{12}NO_4$	6,13	0,96
$C_5H_{14}N_2O_3$	6,51	0,78
$C_6H_2N_2O_3$	7,40	0,84
$C_6H_4N_3O_2$	7,77	0,67
$C_6H_6N_4O$	8,15	0,49
$C_6H_{14}O_4$	6,86	1,00
$C_7H_2O_4$	7,75	1,06
$C_7H_4NO_3$	8,13	0,89
$C_7H_6N_2O_2$	8,50	0,72
$C_7H_8N_3O$	8,88	0,55
$C_7H_{10}N_4$	9,25	0,38
$C_8H_8NO_2$	9,23	0,78
$C_8H_{10}N_2O$	9,61	0,61
$C_8H_{12}N_3$	9,98	0,45
$C_9H_{10}O_2$	9,96	0,84
$C_9H_{12}NO$	10,34	0,68
$C_9H_{14}N_2$	10,71	0,52
$C_{10}H_2N_2$	11,60	0,61
$C_{10}H_{14}O$	11,07	0,75
$C_{10}H_{16}O$	11,44	0,60
$C_{11}H_2O$	11,96	0,85
$C_{11}H_4N$	12,33	0,70
$C_{11}H_{18}$	12,18	0,68
$C_{12}H_6$	13,06	0,78

spectrului de masă redat în tabelul 5.4, unde picul de bază (intensitatea 100%), ce corespunde raportului $m/e=108$, nu coincide cu picul ionului molecular, întrucît în spectru apar picuri (de intensităţi ridicate) la valori ale raportului m/e mai mari decît cele corespunzătoare picului de bază. Din cele trei picuri finale, definite prin valorile $m/e=150$, 151 şi 152, se consideră că picul $m/e=150$ corespunde ionului molecular de masă M, iar celelalte două picuri $m/e=151$ şi 152, sînt două picuri izotopice, corespunzînd lui $M+1$ şi $M+2$. Abundenţa ionilor izotopici fiind determinată în raport cu ionul molecular, se atribuie acestuia valoarea de 100 % şi se recalculează în raport cu acesta abundenţele ionilor $M+1$ şi $M+2$, obţinîndu-se datele din tabelul 5.5. Deoarece abundenţa ionului $M+2$ în raport cu cea a ionului molecular M, este foarte mică, de numai 0,88 %, rezultă imediat că molecula analizată nu conţine sulf, clor sau brom. Abundenţa ionului $M+1$ în raport cu ionul molecular M, fiind de 10,2 %, din tabelul 5.3 care redă după Beynon tipul de molecule posibile pentru $M=150$, se vor lua în considerare numai cele ale căror abundenţe ale ionului $M+1$ sînt cuprinse între 9,25% şi 10,71%, fapt ce reduce la 7 numărul de molecule posibile pentru spectrul de masă analizat. Aplicînd şi regula azotului mai sînt eliminate încă trei din cele 7 molecule, iar din cele patru molecule rămase în discuţie şi ţinînd seama de valoarea abundenţei ionului $M+2$ care este de 0,88% se alege, ca fiind cea mai posibilă, molecula $C_9H_{10}O_2$ de formulă

Tabelul 5.4

Spectrul de masă sub formă de tabel al acetatului de benzil

m/e	% din maximul de bază	m/e	% din maximul de bază
27	6	78	6
38	5	79	26
39	20	89	13
41	4	90	47
42	3	91	71
43	73	92	6
50	11	105	6
51	23	106	3
52	6	107	20
62	3	108	100
63	9	109	8
64	3	150	28,7
65	18	151	2,84
77	22	152	0,26



$$-CH_2-O-CO-CH_3, \tag{5.68}$$

ce corespunde acetatului de benzil, al cărui spectru de masă cuprinde fragmentele indicate în tabelul 5.6.

Tabelul 5.5

Abundenţa ionilor $M+1$ şi $M+2$ în raport cu ionul molecular $M=150$

m/e	% din valoarea lui M
150 M	100
151 $(M+1)$	10,2
152 $(M+2)$	0,88

Tabelul 5.6

Fragmentele acetatului de benzil cuprinse în spectrul de masă din tabelul 5.4.

Fragment	m/e	Abundenţa, %
$C_6H_5-CH_2-O$	108	100
CH_3-CO	43	73
$C_6H_5-CH_2$	91	71
C_6H_5-CH	90	47
C_6H_5	77	22

5.5.5.4. INTERPRETAREA SPECTRELOR DE MASĂ

Determinarea structurii unui compus, pe baza interpretării spectrului de masă al acestuia, impune ca după identificarea ionului molecular, să fie

identificate în spectru „fragmentele cheie", care pun în evidență scindarea din moleculă a unor grupe funcționale bine definite, pe baza cărora se poate stabili structura compusului considerat. Astfel, apariția în spectrul de masă a fragmentului $m/e=41$, căruia i se atribuie structura cationului $CH_2=CH-CH_2$, nu este edificatoare, acesta neconstituind un „fragment cheie" întrucît,

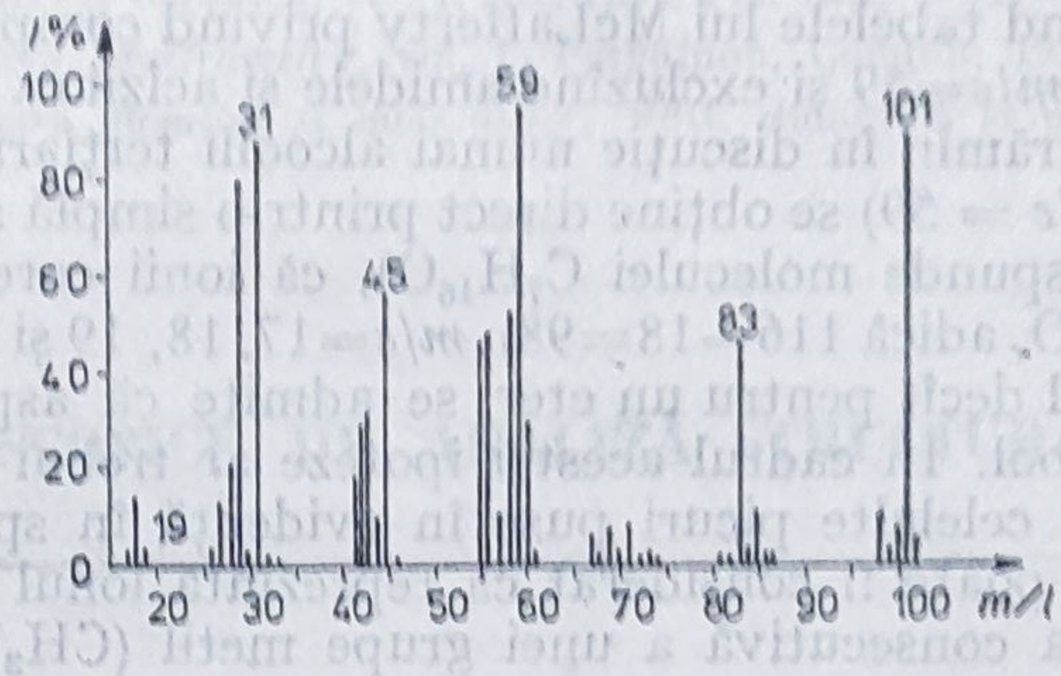
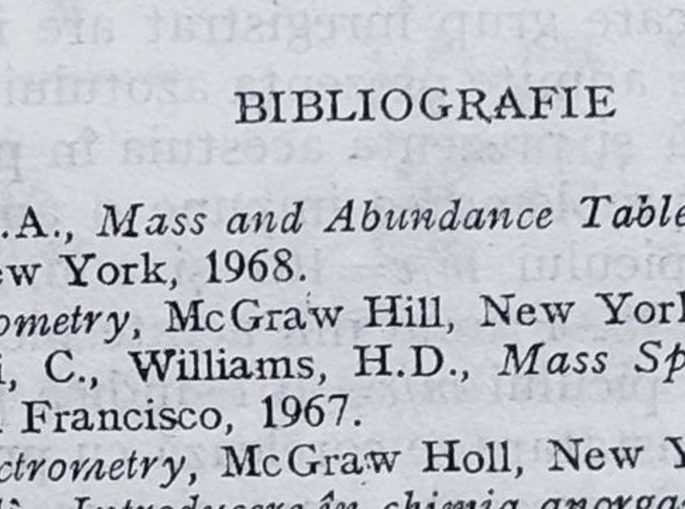


Fig. 5.47. — Spectrul de masă al 2,3-dimetil-2-pentanolului.

datorită marii lui stabilități, poate fi atribuit mai multor substanțe de structuri total diferite. În schimb apariția într-un spectru a fragmentului caracterizat prin picul $m/e=105$, indică prezența sigură în moleculă a unei grupe benzil; prezența picului $m/e=77$ indică prezența sigură a unor ioni fragmente fenil ș.a.m.d. Identificarea fragmentelor cheie dintr-un spectru de masă se face cu ușurință pe baza tabelelor întocmite de McLafferty, unde aceștia apar în ordinea crescătoare a maselor. În urma identificării ionului molecular și a fragmentelor cheie și pe baza celor relatate în paragraful anterior privind determinarea formulei moleculare, se poate alege cea mai probabilă structură moleculară din mai multe structuri posibile. Pentru eliminarea oricărui dubiu privind structura moleculară adoptată se efectuează întotdeauna o comparare a spectrului de masă analizat, cu cel al unei substanțe etalon, înregistrat la același spectrometru de masă și exact în aceleași condiții de lucru. Pentru a elucida această problemă a interpretării spectrelor de masă se consideră spectrul de masă din figura 5.47 (după [13]) care pentru picul de bază dă valoarea $m/e=59$, și permite a se presupune că ionul molecular corespunde picului de valoare $m/e=101$. Faptul că masa acestui presupus ion molecular este dată de un număr impar, indică existența unui număr impar de atomi de azot în moleculă. Dar o analiză mai atentă a spectrului evidențiază că cel mai important ion din fiecare grup înregistrat are masa dată de un număr impar și fiindcă nu se poate admite prezența azotului în cadrul tuturor acestor grupe, apare ca discutabilă și prezența acestuia în presupusul ion molecular. Pentru elucidarea acestei probleme se impune o analiză mai amănunțită a picurilor din vecinătatea picului $m/e=101$ și anume a picurilor $m/e=102$, $m/e=100$, $m/e=99$ și $m/e=98$. Primul din aceste picuri ($m/e=102$), de abundență 7,3% din abundența picului $m/e=101$, indică prezența a 5 sau 6 atomi de carbon. Dacă această constatare se corelează cu prezența picurilor $m/e=19$, 31, 45 și 49, care sugerează prezența unui singur atom de oxigen, pentru formula ionului $m/e=101$, rezultă formula $C_6H_{13}O^+$, celelalte variante fiind excluse. Considerînd acum celelalte trei picuri din vecinătatea picului $m/e=101$, se observă că picurile $m/e=100$ și $m/e=99$ scad treptat în intensitate, în timp ce picul $m/e=98$ crește mult în intensitate. Aceasta sugerează două ipoteze: fie că scindarea a trei atomi de hidrogen este mai favorabilă decît scindarea unuia sau a doi atomi de hidrogen — ipoteză mai greu de adoptat —, fie că ionul $m/e=98$ provine dintr-un alt ion invizibil în spectru. Această

ultimă ipoteză pare mai probabilă mai ales se ia în considerare și faptul că ionii moleculari ai alcoolilor pot elimina atît H_2O (masa moleculară=18) cît și CH_3 (masa moleculară = 15) dînd ioni a căror mase sînt distanțate între ele cu 3 unități de masă. În aceste condiții adăugînd la ionul m/e=101 o grupare CH_3, rezultă un ion de m/e=101+15=116, care ar putea fi ionul molecular și căruia i-ar corespunde formula moleculară $C_7H_{16}O$ și masa moleculară 116. Consultînd tabelele lui McLafferty privind compușii ce pot corespunde picului de bază m/e=59 și excluzînd amidele și acizii ca fiind incompatibili cu formula $C_7H_{16}O$, rămîn în discuție numai alcoolii terțiari și eterii. Faptul că ionul de bază (m/e = 59) se obține direct printr-o simplă scindare α a ionului molecular (ce corespunde moleculei $C_7H_{16}O$), că ionii corespunzători picurilor m/e=98 ($M-H_2O$, adică 116—18=98), m/e=17, 18, 19 și 33 pledează mai mult pentru un alcool decît pentru un eter, se admite că aspectul analizat ar corespunde unui alcool. În cadrul acestei ipoteze ar trebui să-și găsească o interpretare logică și celelalte picuri puse în evidență în spectrul analizat. Astfel, picul m/e=83 poate fi considerat că reprezintă ionul $(M-CH_5O)^+$ ce rezultă prin scindarea consecutivă a unei grupe metil (CH_3) și a unei molecule de apă (H_2O) din ionul molecular; ionul corespunzător picului m/e=85 ar rezulta prin scindarea din ionul molecular a grupei OCH_3 ($M-OCH_3$, adică 116—31=85), iar ionul corespunzător picului m/e=57 s-ar datora unei scindări α a ionului molecular cu păstrarea sarcinii în fragmentul hidrocarbonat ($C_4H_9^+$). În scopul confirmării acestor ipoteze cît și pentru a stabili natura restului butil se impune ca în final să se compare spectrul analizat cu cel al unor probe pure ale alcoolilor C_7 terțiari. Se constată că ipotezele făcute sînt corecte și că spectrul respectiv corespunde 2,3 dimetil —2 pentanolului



(5.69)

Din exemplele prezentate rezultă că interpretarea spectrelor de masă nu se poate face după anumite scheme șablon, ci necesită temeinice cunoștințe de chimie legate în special de procesele de distrucție ale moleculelor și de particularitățile structurale ale acestora.

BIBLIOGRAFIE

1. Beynon, H.J., Williams, E.A., *Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry*, Plenum Press, New York, 1968.
2. Biemann, H., *Mass Spectrometry*, McGraw Hill, New York, 1962.
3. Dudzikiewicz, H., Dgerassi, C., Williams, H.D., *Mass Spectrometry of Organic Compound*, Holden Day, San Francisco, 1967.
4. McDowell, A.C., *Mass Spectrometry*, McGraw Holl, New York, 1963.
5. Drăgulescu, C. Petrovici, E., *Introducere în chimia anorganică modernă*, Edit. Facla, Timișoara, 1973.
6. Eliot, N.R., *Advances in Mass Spectrometry*, vol. II, III, Pergamon London, 1963, 1968.
7. Hamming, M., Foster, N., *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compound*, Academic Press, New York, 1972.
8. Kendrick, E., *Advances in Mass Spectrometry*, vol. IV, Inst. of Petroleum, London, 1968.
9. McLafferty, W.E., *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New York, 1963.
10. McLafferty, W.E., *Interpretation of Mass Spectra*, W. A. Benjamin, 2 ed, New York, 1973.
11. Mager, Sorin, *Analiză structurală organică*, Edit. științifică și enciclopedică, București, 1979.

12. Milne, A.W.G., *Mass Spectrometry. Techniques and Applications*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
13. Oprean, I., *Spectrometria de masă a compușilor organici*, Edit. Dacia, Cluj, 1974.
14. Pogany, I., Banciu, M., *Metode fizice în chimia organică*, Edit. științifică, București, 1972.
15. Quayle, A., *Advances in Moss Spectrometry*, Vol. V, Inst. of Petroleum, London, 1971.
16. Reed, I.R., *Modern Aspects of Moss Spectrometry*, Plenum Press, New York, 1968.
17. Simionescu, C., Comăniță, E., Chimie organică, vol. I, Lit. Inst. Pol. Iași, 1981.
18. Waldron, W.J., *Advances in Moss Spectrometry*, vol. I, Pergamon, London, 1959.
19. Zsakó, I., *Chimie fizică. Structura atomilor și moleculelor*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1973.

5.6. METODE MICROSCOPICE DE ANALIZĂ STRUCTURALĂ

5.6.1. GENERALITĂȚI

Metodele microscopice de analiză structurală sînt necesare în vederea determinării proprietăților unor substanțe pe baza cunoașterii structurii lor micrografice, adică a cunoașterii constituenților din care sînt alcătuite, a naturii, numărului și formei lor, a dimensiunilor și modului de repartiție, cît și a determinării planelor reticulare și diferitelor genuri de defecte, ca: porozități, fisuri, neomogenități structurale, impurități, incluziuni ș. a. În acest scop pot fi utilizate: radiațiile luminoase, ce stau la baza microscoapelor metalografice, fasciculele accelerate de electroni, pe baza cărora au fost realizate microscoapele electronice și fasciculele de ioni, reprezentînd microscoapele autoionice.

5.6.2. MICROSCOPUL METALOGRAFIC

Substanțele solide supuse analizei metalografice fiind, în mod obișnuit, metalele și aliajele lor, care sînt opace la lumină, examinarea lor nu poate fi făcută prin transparență ci numai prin reflexie. Din această cauză microscoapele metalografice prezintă particularitatea că studiul structurii probelor metalice se face numai în lumină reflectată, cel mai utilizat sistem fiind cel bazat pe iluminarea verticală; în figura 5.48 se redă schema de principiu a unui asemenea tip de microscop metalografic. Fața *S* a eșantionului metalic de analizat, lustruită și atacată, este dispusă perpendicular la axa optică a microscopului. Ea primește, prin intermediul obiectivului *O*, un fascicul de lumină incident produs de o sursă luminoasă *L*, focalizată prin condensatorul *C* și redată sensibil paralel cu axa optică a microscopului cu ajutorul iluminatorului *I*. Fasciculul luminos va fi, în ansamblu, reflectat normal la fața eșantionului și apoi reluat de obiectiv, cu excepția radiațiilor reflectate de iregularitățile reliefului suprafeței analizate care se pierd ieșind din cîmpul obiectivului. Prin intermediul ocularului *E* se obține imaginea suprafeței *S*, care apare ca o plajă clară, presărată de linii și pete întunecoase, marcînd granițile granulelor, găurile coroziunii ș. a., adică toate iregularitățile reliefului.

Această imagine poate fi observată fie direct cu ochiul, fie proiectată pe un geam mat sau pe o placă fotografică.

Deoarece lumina reflectată de suprafețele izotrope este polarizată rectiliniu, iar cea reflectată de suprafețele anizotrope este polarizată eliptic, în cazul microscopiei metalografice, se lucrează în mod curent cu lumină polarizată, condiție în care se plasează un polarizor înainte a condensorului și un analizor în tub sau după ocular. Această microscopie se utilizează la: de-

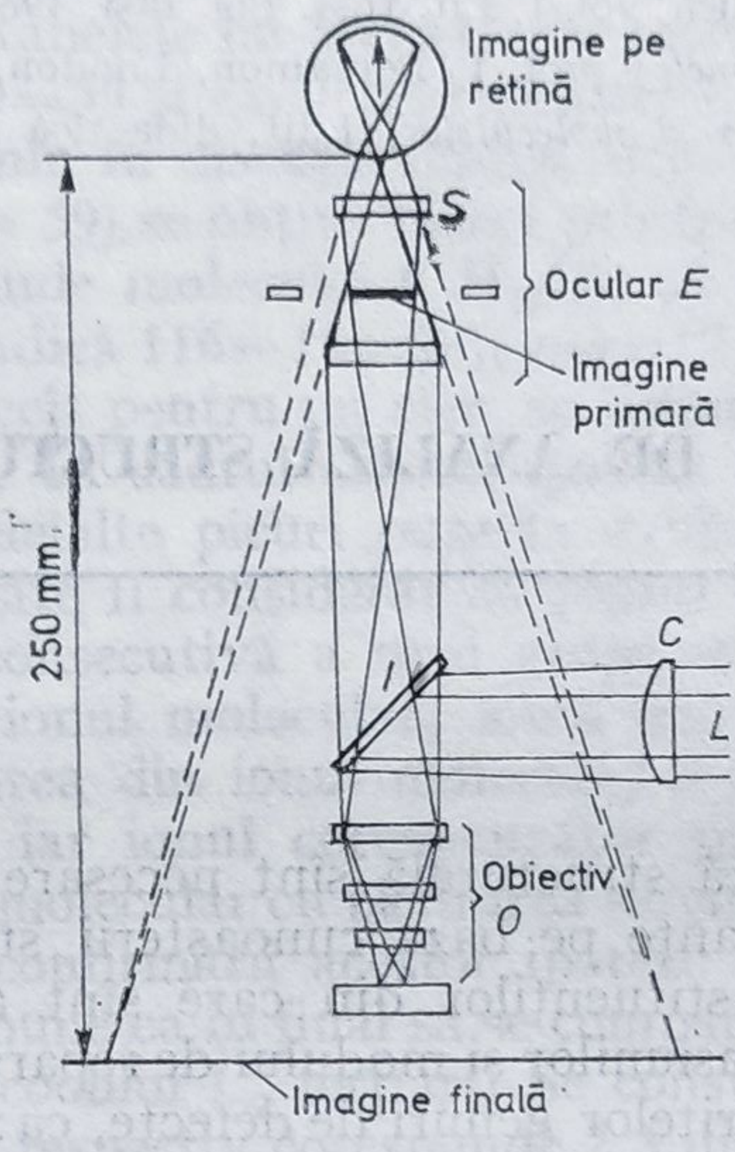


Fig. 5.48. — Schema de principiu a unui microscop metalografic, prezentîndu-se drumul razelor de la obiect la imaginea finală.

terminarea constituenților care cristalizează în sistemul cubic și care sînt izotropi, deoasebindu-se de cei care cristalizează în alte sisteme, fiind anizotropi; determinarea microstructurii și a dimensiunii granulelor metalelor anizotrope, care se poate face chiar pe fețe neatacate; identificarea fazei intermetalice din sistemele aliate; punerea în evidență și identificarea incluziunilor nemetalice, care prezintă culori diferite sau succesiuni de culori dacă se rotește placa suport ș.a.

Microscopul metalografic se compune din sistemul optic, sistemul de iluminare și sistemul mecanic.

5.6.2.1. SISTEMUL OPTIC

El constituie partea cea mai importantă a microscopului metalografic și cuprinde în esență obiectivul și ocularul acestuia, fiecare fiind format dintr-un ansamblu de lentile cu proprietăți specifice. În cadrul sistemului optic se definesc:

— *Grosismentul*, care reprezintă raportul mărimii imaginii la mărimea obiectului, este dat de produsul grosismentelor obiectivului și ocularului.

— *Mărirea* este o mărime care depinde de observator, fiind determinată de unghiul sub care ochiul unui observator vede un obiect, o imagine. Ea depinde de poziția acestui obiect sau imagine față de ochi. Un microscop mărește de 500 ori, dacă imaginea virtuală a obiectului, dată prin microscop și situată în planul de viziune distinct, este, pentru ochiul liber, de 500 de ori mai mare decît obiectul plasat într-o poziție identică.

— *Deschiderea numerică* definește capacitatea obiectivului de a strînge radiațiile luminoase, de ea depinzînd posibilitatea de redare a detaliilor fine. Aceasta va fi cu atît mai mare cu cît un con mai larg de lumină va intra în

obiectiv și cu cît mediul dintre obiect și obiectiv va fi capabil să concentreze mai multă lumină — condiție realizată prin înlocuirea aerului cu ulei (microscopul metalografic cu imersie).

— *Puterea de rezoluție* sau finețea redării detaliilor de către un sistem optic reprezintă distanța minimă dintre două puncte de pe suprafața analizată care apar ca două puncte distincte în imagine. Dar, datorită existenței fenomenelor de interferență, imaginea unei surse punctuale furnizată de un sistem optic oarecare nu poate fi un punct geometric, ci se repartizează pe o suprafață circulară înconjurătă de franje de difracție a căror intensitate descreşte repede. În acest caz, două puncte vecine de pe suprafața analizată vor apărea separate în imagine numai dacă cele două cercuri nu se suprapun complet adică între cele două maxime luminoase există loc și pentru un minim perceptibil de intensitate luminoasă.

— *Puterea de rezoluție verticală* sau adîncimea cîmpului, reprezintă posibilitatea obiectivului de a reda clar imaginea unor puncte care se găsesc înainte sau după planul de viziune. O astfel de situație se obține la un atac puternic al suprafeței analizate sau în cazul în care unii constituenți prezintă relief.

5.6.2.2. SISTEMUL DE ILUMINARE

Sistemul de iluminare este format dintr-o lamelă semitransparentă, *L*, cu fețele plane paralele sau dintr-o prismă cu reflexie totală. Funcție de poziția acestora iluminarea suprafeței analizate se poate face atît în lumină perpendiculară cît și în lumină înclinată. În lumină perpendiculară, orice suprafață plană care prezintă o adîncitură apare luminoasă iar porțiunea adîncită întunecoasă (fig. 5.49 *a*). Sistemele de iluminare care lucrează cu lumină perpendiculară sînt denumite cu cîmp luminos. Dacă fasciculul luminos este numai puțin înclinat, cîmpul apare ușor întunecat iar partea adîncită prezintă o imagine luminoasă, care pune în evidență relieful (fig. 5.49 *b*). La înclinări

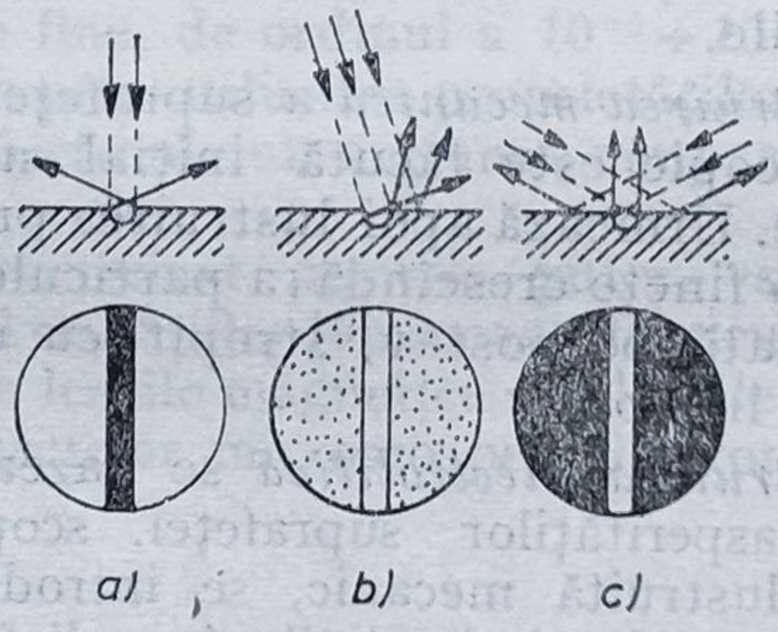


Fig. 5.49. — Iluminarea perpendiculară (*a*), ușor înclinată (*b*) și oblică (*c*) a regiunilor denivelate de pe suprafața analizată.

mari ale fasciculului luminos, suprafața plană analizată apare complet întunecată, deoarece radiațiile incidente înclinate sînt reflectate în afara tubului microscopului, iar porțiunea care prezintă denivelare apare luminoasă (fig. 5.49 *c*). Acest ultim sistem de iluminare se numește cu cîmp întunecat. În micrografie se utilizează obișnuit iluminarea perpendiculară, adică în cîmp luminos.

— *Contrastul de fază* reprezintă o metodă care, printr-un artificiu de iluminare, permite punerea în evidență a variațiilor de culoare și a indicilor de refracție. Pentru aceasta se disociază imaginea centrală și imaginea de difracție date de condensor și obiectiv și se defazează de

un sfert de lungime de undă. În acest scop irisul condensorului este înlocuit, inițial, printr-o diafragmă inelară și acolo unde se formează imaginea directă a acestei diafragme se plasează o lamelă de fază, groasă de 3 la 6 μm. După grosimea acestei lamele, diferența de fază este pozitivă sau negativă, rezultînd o iluminare a regiunilor întunecate, în cazul contrastului pozitiv, sau o întunecare, în cazul contrastului negativ. Contrastul de fază se utilizează, în mod special, în cazul limitelor de granulație a fenomenelor de precipitare și a deformațiilor.

— *Metoda interferenței*, care constituie cel mai sensibil mod de a determina și cel mai precis mijloc de a măsura iregularitățile unei suprafețe, constă în a transforma microscopul metalografic într-un interferometru, prin transformarea fasciculului luminos incident în două fascicule, în unghi drept și de egală valoare. Unul corespunde fasciculului normal din microscop care explorează suprafața de analizat, iar cel de al doilea corespunde unui fascicul care traversează lamela *I* și se reflectă de o oglindă plană, plasată în raport cu lamela *I* la aceeași distanță ca și suprafața *S*.

5.6.2.3. PREGĂTIREA PROBELOR PENTRU STUDIUL MICROSCOPIC

Cercetările de structură făcute cu microscopul metalografic impun ca suprafața examinată să fie pregătită în mod special, proces care necesită trei operații: luarea probelor, lustruirea acestora și atacul metalografic.

a) *Luarea probelor* din piesa masivă implică în primul rînd o cercetare macrografică a acesteia făcută în scopul ca probele selectate să fie reprezentative și să cuprindă toate variațiile de structură posibile în materialul analizat. Decuparea probelor se face, în mod obișnuit, prin tăiere cu un fierăstrău metalic sau cu un disc abraziv, cu o viteză mică de tăiere și fără acțiuni mecanice violente, spre a evita încălzirile locale și distorsiunile.

b) *Lustruirea mecanică* a suprafeței ce urmează a fi supusă examenului microscopic este făcută inițial manual, utilizîndu-se pile din ce în ce mai fine. Urmează apoi lustruirea preliminară făcută cu hîrtie abrazivă avînd o finețe crescîndă a particulelor de carbură de siliciu, ce este apoi continuată pe postav, stropit cu un abraziv foarte fin (alumină) în suspensie în apă.

— *Lustruirea electrolitică* se bazează pe un proces de dizolvare selectivă a asperităților suprafeței, scop pentru care proba metalografică, sumar lustruită mecanic, se introduce într-o celulă de electroliză, constituind anodul, cînd părțile în relief sînt dizolvate mai repede decît cele cu relief mai puțin pronunțat.

După lustruire, probele sînt examinate la microscop, mai întîi fără atacul metalogafic, pentru a se cerceta incluziunile, porozitățile sau unii constituenți care posedă colorații diferite.

c) *Atacarea metalografică* a suprafețelor de analizat este făcută în scopul de a pune în evidență structura probelor cercetate și se realizează prin tratarea acestora cu reactivi corespunzători care dizolvă sau colorează selectiv diferiții constituenți prezenți, permițînd distingerea lor. Viteza de atac este mică și uniformă, iar durata de atac poate varia de la cîteva secunde pînă la două

minute, funcție de mărirea la care se vor efectua cercetările, știut fiind că pentru măriri puternice sînt recomandate durate scurte de atac.

5.6.2.4. ANALIZA MICROSTRUCTURII SISTEMELOR METALICE

Analiza oricărei suprafețe prelucrate în vederea determinării structurii se face inițial prin examinare directă cu ochiul liber sau cu o lupă, iar informațiile căpătate sînt completate ulterior cu cele obținute cu ajutorul microscopului metalografic. Pe lîngă cele semnalate deja se impun a fi prezentate și alte domenii de utilizare.

O primă problemă, de o deosebită importanță, o constituie punerea în evidență a prezenței și naturii incluziunilor nemetalice, care afectează sensibil unele din proprietățile fizice ale metalelor și aliajelor, datorită faptului că acestea apar la limita de separație dintre granule. Prezența incluziunilor, în special a celor insolubile afectează în mod serios și creșterea monocristalelor.

O altă problemă, importantă în construcția de mașini, o constituie punerea în evidență a unor defecte de material, cum sînt crăpăturile de laminare, de călire etc., care constituie puncte de slăbire sau de rupere a organelor de mașini.

Analiza microstructurală se utilizează, de asemenea, la alcătuirea diagramei de fază pentru diferite sisteme de aliaje, la determinarea acțiunii diferiților modificatori asupra oțelurilor, fontelor și aliajelor, la urmărirea modificării structurii acestora sub acțiunea tratamentelor termice și mecanice etc.

Merită a fi semnalat și faptul că microscopia metalografică permite punerea în evidență a domeniilor de magnetizare spontană și determinarea structurii acestora.

5.6.3. MICROSCOPUL ELECTRONIC

Microscopia electronică este una dintre metodele moderne de studiere a unor aspecte structurale foarte fine, de ordinul a $10^{-5} \div 10^{-7}$ cm, pe baza unor măriri de pînă la 300 000 ori, prin utilizarea proprietăților de propagare și focalizare ale fasciculelor de electroni sub acțiunea cîmpurilor magnetice sau electrice.

Microscopul electronic, caracterizat printr-o putere separatoare de ordinul 10^{-8} cm, folosește, în locul radiațiilor luminoase, fascicule de electroni rapizi, iar în locul lentilelor optice lentile magnetice sau lentile electrostatice. După procedeul de cercetare al obiectelor, microscoapele electronice se clasifică în următoarele tipuri:

5.6.3.1. MICROSCOPUL ELECTRONIC CU TRANSMISIE

Acest tip de microscop electronic este comparabil cu microscopul optic cu două etaje de lentile. În figura 5.50 sînt ilustrate comparativ, mersul radiațiilor luminoase în microscopul optic (fig. 5.50 *a*) și mersul fasciculelor de electroni în microscopul electronic magnetic (fig. 5.50 *b*) și microscopul electronic electrostatic (fig. 5.50 *c*). Principiul de funcționare al microscoapelor electronice este relativ simplu. Electronii emiși de o catodă *S* sînt accelerați în drumul lor spre anod de o diferență de potențial *V* și apoi

focalizați prin intermediul condensorului *C*. Fasciculul de electroni astfel focalizat, traversează obiectul *R*(lamă subțire, amprenta suprafeței metalice), fiind în ansamblu transmiși de obiect și primiți de obiectivul *O*, cu excepția celor absorbiți și difuzați în fiecare punct în cantitate proporțională cu ire-

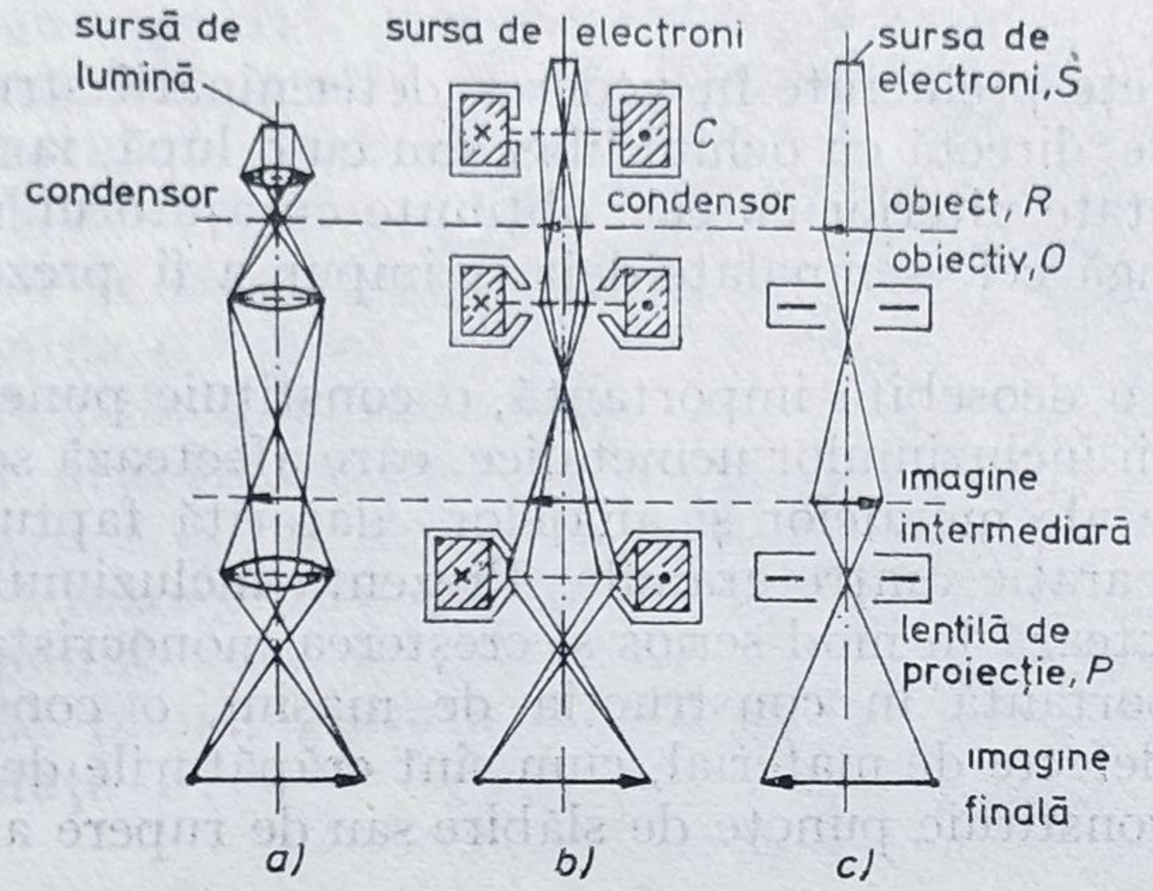


Fig. 5.50. — Principiul microscopului electronic și drumul fasciculului de electroni în microscopul electronic magnetic (*b*) și microscopul electronic electrostatic (*c*) comparativ cu drumul radiațiilor luminoase la microscopul optic (*a*).

gularitățile reliefului, cu constituția sau structura obiectului. Astfel, obiectivul *O* produce o primă imagine intermediară mărită a obiectului *R*, care va fi ulterior din nou mărită și proiectată prin intermediul ocularului *P* pe un ecran fluorescent sau pe o placă fotografică. Datorită lungimii de undă de Broglie, asociată electronilor în mișcare, mult mai mică (de ordinul 0,05 Å) decît cea a undelor luminoase, acest tip de microscop ar trebui să aibă o putere de rezoluție de 10^5 ori mai mare decît cea a microscoapelor optice, dar care are practic o valoare mai mică datorită aberațiilor sferice produse de imperfecțiunile pieselor polare ale lentilelor care impun deschideri ale fasciculului de electroni foarte mici.

În cadrul microscopului electronic prezintă interes:

a) *Sursa de electroni*. În cele mai multe microscoape electronice, sursa de electroni, denumită „tun electronic", este constituită dintr-un filament de tungsten, încălzit sub un curent de $10 \div 400$ μA. Utilizarea acestor catode cu încălzire directă și nu a catodelor cu strat de oxid cu încălzire indirectă, este determinată de faptul că în cazul catodelor reci electronii emiși au viteze ridicate și prezintă salturi bruște care favorizează aberația cromatică.

b) *Lentilele*. Pentru a obține refracția undelor asociate electronilor, se utilizează fie cîmpuri magnetice fie cîmpuri electrice.

Lentilele magnetice utilizează cîmpuri magnetice produse de electromagneți sau de magneți permanenți. Cîmpul magnetic acționează într-un interval îngust dintre două piese polare cu simetrie axială, ce îndeplinesc rolul lentilelor și produc atît o focalizare a fluxului de electroni cît și o rotire a imaginii.

Lentilele electrostatice sînt piese de revoluție de formă convenabilă cărora li se aplică un potențial determinat și care, prin cîmpul pe care-l creează, deviază electronii și-i focalizează. Cele mai simple lentile electrostatice sînt formate din trei discuri paralele, găurite în centrul lor; electrodului central aplicîndu-i-se un potențial negativ puternic, iar ceilalți doi fiind puși la pămînt. Înalta tensiune necesară accelerării electronilor poate fi aplicată, de asemenea, lentilelor. În microscopul electrostatic distanța focală este determinată de spațiul dintre părțile lentilei (partea ce se află sub înalta

tensiune și partea pusă la pămînt), ori o variație a acesteia este mai convenabil să se facă printr-o mărire a vidului decît printr-o reducere a distanței disruptive.

c) *Ecranul*. Pentru vizualizarea imaginii obiectului, fasciculul de electroni ce o formează cade pe un ecran acoperit cu un strat subțire de sulfură de bariu, care sub acțiunea fluxului de electroni se excită emițînd lumină.

d) *Microscopul electronic cu transmisie cu trei etaje*. Microscopul electronic cu transmisie cu două etaje a fost utilizat inițial în metalografie aproape exclusiv la observarea amprentelor suprafețelor metalice. Aceste amprente, la început foarte grosiere, au devenit din ce în ce mai fine, permițînd atingerea unor rezoluții mult mai ridicate, fără însă a reda vreodată limitele de rezoluție pe care le permite microscopul electronic. Ameliorarea calității acestor microscoape prin creșterea densității fluxului de electroni și a tensiunii acceleratoare a lăsat nerezolvată problema varierii grosismentului, care nu se poate realiza decît cu ajutorul proiectorului și aceasta între limite relativ înguste. Pentru obținerea grosismentului optic, căruia îi corespunde cea mai slabă aberație, s-au realizat microscoapele electronice de transmisie cu trei etaje (fig. 5.51) în cadrul cărora între obiectiv și proiector s-a plasat o lentilă intermediară, constituind cel de al treilea etaj al microscopului. De această dată este suficient ca grosismentul lentilei intermediare să varieze între limite înguste pentru a obține o mare variație a grosismentului final al proiectorului, corespunzător grosismentului optic.

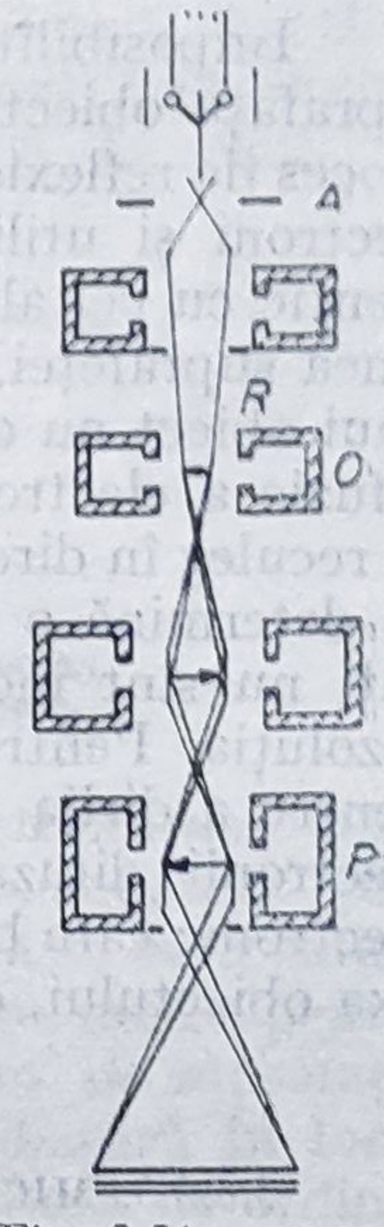


Fig. 5.51. — Schema de principiu a microscopului electronic de transmisie cu trei etaje.

e) *Fondul întunecat*. În mod curent în microscopia electronică prin transmisie, ca și în cea optică, pentru studiul imaginii se utilizează metoda cîmpului luminos, generat de electronii care traversează normal obiectul. Sînt, însă, cazuri în care se utilizează și metoda cîmpului întunecat, care permite o mărire a contrastului imaginii, astfel că din natura imaginii obținute se poate defini structura obiectului. Cîmpul întunecat în microscopia electronică prin transmisie se obține: prin deplasarea diafragmei deschiderii iluminației, prin înclinarea sistemului de iluminare sau prin introducerea unei diafragme inelare între tunul electronic și condensor. Imaginea este, în acest caz, formată de electronii difuzați, în cazul obiectelor cu structură slab ordonată, sau de electronii difractați de fețele cristalografice ale cristalului. Metoda de observație în cîmp întunecat este indicată la punerea în evidență a cristalelor mici, pentru care reflexiile selective de tip Bragg, în cazul cîmpului luminos, sînt înglobate (înecate) în fondul general al cîmpului luminos.

În cazul obiectelor care difuzează electronii, metoda cîmpului întunecat permite și depistarea particulelor ale căror dimensiuni, în special grosimea, sînt mai mici decît ale celor depistate în cîmp luminos, dar calitatea imaginii în cîmp întunecat este inferioară celei din cîmpul luminos.

În condiții identice de lucru, calitatea și intensitatea imaginii în cîmp întunecat a obiectelor cristaline sînt sensibil mai bune decît cele ale obiectelor cu structură slab ordonată. La substanțele cristaline studiul în cîmp întunecat permite atît punerea în evidență a tuturor detaliilor structurii lor cît și determinarea structurii interne a acestora (punerea în evidență a incluziunilor),

în timp ce studiul în cîmp luminos a acestor substanțe permite a se vedea numai conturul imaginii.

5.6.3.2. MICROSCOPUL ELECTRONIC CU REFLEXIE

Imposibilitatea de a observa la microscopul electronic cu transmisie suprafața obiectelor masive a impus ideea examinării acestora pe baza unui proces de reflexie. Bombardînd suprafața obiectului cu un flux monocinetic de electroni și utilizînd electronii reflectați, pe baza unui sistem electrooptic identic cu cel al microscopului electronic cu transmisie, se poate obține imaginea suprafeței. În realitate, dacă un fascicul de electroni cade pe suprafața unui obiect nu există un proces de reflexie, în sensul optic al cuvîntului, ci o difuzie a electronilor. Deoarece electronii sînt difuzați în toate direcțiile nu se reculeg în direcția obiectivului decît o fracțiune din electronii incidenți, fapt ce determină o iluminare a imaginii mult mai slabă. În plus, electronii difuzați nu sînt monocinetici, iar absorbția cromatică a obiectivului limitează rezoluția. Pentru a elimina, cel puțin parțial, parte din aceste dificultăți și pentru a dirija pe o direcție preferențială o fracțiune cît mai importantă din electronii difuzați, în microscopul electronic cu reflexie, axa fasciculului electronic care bombardează suprafața obiectivului, este înclinată în raport cu axa obiectului, cu un anumit unghi θ.

5.6.3.3. MICROSCOPUL ELECTRONIC INTERFERENȚIAL

Experiențe de interferențe realizate cu fluxuri de electroni au arătat că lamelele metalice suficient de subțiri nu distrug coerența fasciculelor de electroni care le traversează. În aceste condiții tehnica interferențială a microscopiei optice poate fi transpusă integral în cadrul microscopiei electronice, realizînd în microscop un proces de interferență între fasciculul de electroni transmis și cel direct.

5.6.3.4. MICROSCOPUL ELECTRONIC CU EMISIE

În acest tip de microscp, imaginea este formată de electronii emiși de suprafața obiectului și focalizarea lor printr-un sistem electrooptic adecvat, astfel încît toți electronii emiși de un punct al suprafeței obiectului să fie concentrați într-un singur punct al imaginii. Electronii emiși de suprafața analizată, avînd o foarte slabă energie, trebuie să fie accelerați înainte de focalizare. De aceea, obiectul, care constituie catodul, este urmat de doi electrozi de slabă deschidere; primul electrod este conceput ca un cilindru Wehnelt și se află la un potențial identic sau foarte apropiat de cel al obiectului, iar la ieșirea din acesta electronii sînt accelerați de către cîmpul electrostatic creat între acest cilindru Wehnelt și anod. Prima lentilă a microscopului electronic cu emisie este, astfel, o lentilă electrostatică care poartă numele de „obiectiv de imersie". Consecința cea mai importantă și imediată a vitezei mici pe care o au electronii emiși de suprafața de analizat constă în faptul că și cei emiși după o traiectorie foarte înclinată față de axa optică sînt totuși suficient de refractați în cîmpul lentilei obiectiv pentru a putea participa și ei la formarea imaginii.

Aceste microscoape se utilizează curent la observarea transformărilor de fază, creșterea cristalelor etc., chiar la temperaturile la care aceste procese au loc.

5.6.3.5. MICROSCOPUL AUTOELECTRONIC

Acest tip de microscop folosește emisia electronică proprie a suprafeței de analizat a obiectului sub acțiunea unui cîmp electric puternic, de ordinul $3 \cdot 10^7 — 7 \cdot 10^7$ V/cm. Spre deosebire de emisia termoelectronică la care pot

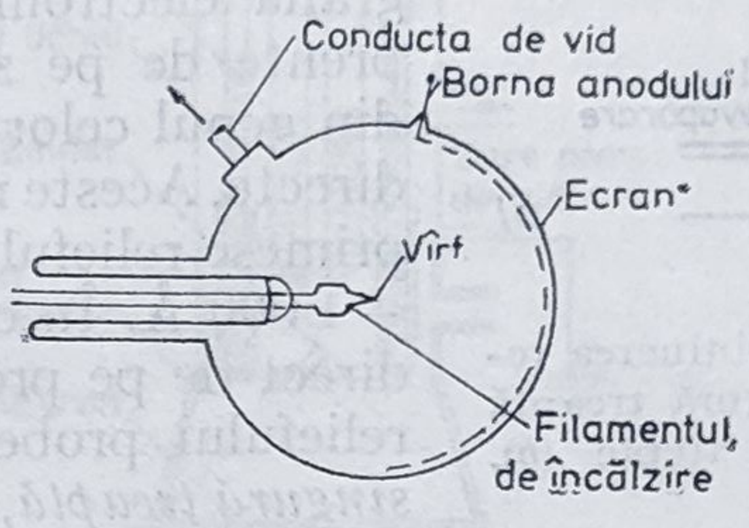


Fig. 5.52. — Vîrful emițător și formarea imaginii pe ecran la microscopul autoelectronic.

părăsi metalul prin salt peste bariera de potențial numai electronii de o anumită energie, sub acțiunea cîmpului pot părăsi suprafața considerată prin efect tunel și electronii de energie mult mai mică. Dar și de această dată emisia de electroni este direct influențată de starea suprafeței ce emite, motiv pentru care acest tip de microscop este utilizat la studiul fenomenelor de suprafață. Pentru a obține cîmpuri de o asemenea intensitate, se utilizează în locul catodei emițătoare, fire fine al căror vîrf are o rază de curbură de ordinul a 1 000 Å și potențiale de ordinul $2 \div 5$ kV. Electronii ce se găsesc mai departe de bariera de potențial fiind caracterizați printr-o energie cinetică de valoare redusă vor urma liniile de forță ale cîmpului, care, în cazul în care suprafața emițătoare este o suprafață echipotențială, vor fi perpendiculare la aceasta, iar electronii se vor îndepărta radial de la vîrf. Dacă vîrful emițător este înconjurat de un ecran conductor, ce îndeplinește și funcția de anod, electronii care diverg de la vîrf vor forma pe ecran o imagine mult mărită (aproximativ 10^6 ori) a suprafeței vîrfului (fig. 5.52).

Microscopia bazată pe emisia de electroni sub acțiunea cîmpurilor electrice puternice permite: măsurarea emisiei diferitelor fețe ale unui cristal dacă se calculează potențialul de extracție; măsura vitezei la care vîrful de emisie se tocește în funcție de temperatură; punerea în evidență a moleculelor izolate sau strînse în grupe, care provoacă apariția unor pete strălucitoare ce se suprapun peste imaginea obișnuită; studiul creșterii fazelor de toate genurile; punerea în evidență a tuturor constituenților ce sînt absorbiți ș. a.

5.6.3.6. PREGĂTIREA PROBELOR ÎN VEDEREA CERCETĂRII

Metoda directă. Probele care se cercetează la microscopul electronic trebuie să prezinte transparență suficientă față de electroni (grosimi sub 10^{-5}cm), să nu se distrugă în vid sau sub acțiunea fasciculului de electroni și să nu se încarce electric sau să se ionizeze. Proba se așează direct pe o peliculă transparentă ca suport sau poate fi inclusă în pelicule subțiri. Probele ce îndeplinesc aceste condiții sînt introduse în microscopul electronic fiind așezate pe grile suport care pot fi, fie site metalice de formă rotundă cu un diametru de 3 mm și cu ochiuri cu un diametru de 0,1 mm, ce sînt stanțate dintr-o rețea fină de sîrmă de nichel sau bronz fosforos cu diametrul de 0,07 mm, fie dia-

fragme metalice rotunde cu diametrul de 3 mm. Peliculele de suport sînt confecționate obișnuit din: materiale plastice ca polivinil, colodiu, polistirol; din metale ca beriliu, aluminiu; sau din cuarț, carbon ș. a.

În cazul pulberilor, acestea sînt măcinate fin apoi dispersate într-un mediu care să nu dizolve suportul pe care se așează proba și care să se evapore complet evitînd aglomerarea particulelor.

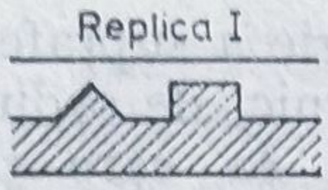


Fig. 5.53. — Obținerea replicii cu o singură treaptă (*a*) și cu două trepte (*b*).

Metode indirecte. Aceste metode, denumite și metodele replicilor, utilizate în cazul materialelor opace la fluxurile de electroni, folosite mult în metalografia electronică, constau în obținerea unor amprente de pe suprafața de analizat, cu un material din genul celor utilizate ca suport în cazul metodelor directe. Aceste replici, care așezate pe suprafața probei primesc relieful probei, au grosimi de ordinul 500 ÷ ÷ 1 000 Å. În cazul în care se folosește replica luată direct de pe probă (fig. 5.53 *a*) care dă „negativul" reliefului probei, aceasta este numită *replica cu o singură treaptă*, iar în cazul cînd de pe această replică se ia o a doua replică, care are același relief cu proba (fig. 5.53 *b*), replica se numește cu *două trepte*. Pentru determinarea înălțimii detaliilor cît și pentru punerea în evidență a unor detalii cu înălțimi, sub puterea de rezoluție a microscopului, se folosește metoda de *umbrire*, care permite mărirea contrastului imaginii prin dispunerea în vid, pe probă sau pe replică, a unei pelicule metalice (Au, Cr, Pt, Pd etc.) sub un anumit unghi.

5.6.3.7. STUDIUL STRUCTURII ȘI AL DEFECTELOR DE STRUCTURĂ UTILIZÎND METODA REPLICILOR

Pe lîngă multiplele aplicații ale microscopiei electronice redate în detaliu în cadrul fiecărui tip de microscop electronic, prin folosirea replicilor se obțin detalii structurale inaccesibile altor metode. În felul acesta, microscopia electronică permite, prin utilizarea metodei replicilor, să fie studiate forma și dimensiunile diferitelor microgranule și microcristalite a celor mai diferiți compuși chimici organici și anorganici, precum și ale diverselor incluziuni nemetalice insolubile care se aglomerează la limita dintre granule în metale și aliaje, ușurînd identificarea lor.

Tot pe această cale se studiază structura domeniilor de magnetizare a substanțelor feromagnetice, se determină grosimea pereților Bloch ce separă domeniile magnetice și se stabilește forma și dimensiunea benzilor Bitter-Akulov la limita dintre aceste domenii.

5.6.4. MICROSCOPUL AUTOIONIC

5.6.4.1. CONSTRUCȚIA ȘI PRINCIPIILE DE FUNCȚIONARE

Microscopia autoionică are la bază fenomenul de ionizare prin efect tunel a atomilor liberi în prezența unui cîmp puternic de ordinul 10^2 MeV. Obținerea unor asemenea cîmpuri este posibilă prin utilizarea, ca și în cazul microscopului autoelectronic, a unor vîrfuri metalice cu o rază de curbură cuprinsă între 100 și 1 000 Å și cărora li se aplică o tensiune de ordinul 5 ÷ 25 kV.

În principiu un microscop autoionic (fig. 5.54) este format din: vîrful emițător A, montat pe un conductor C, care permite încălzirea și degazarea vîrfului; din camera de ionizare, I, în care se asigură inițial un vid de ordinul 10^{-6} mm Hg pentru realizarea degazării vîrfului și în care se introduce apoi gazul (la primele microscoape hidrogenul iar în prezent heliul) sub presiunea

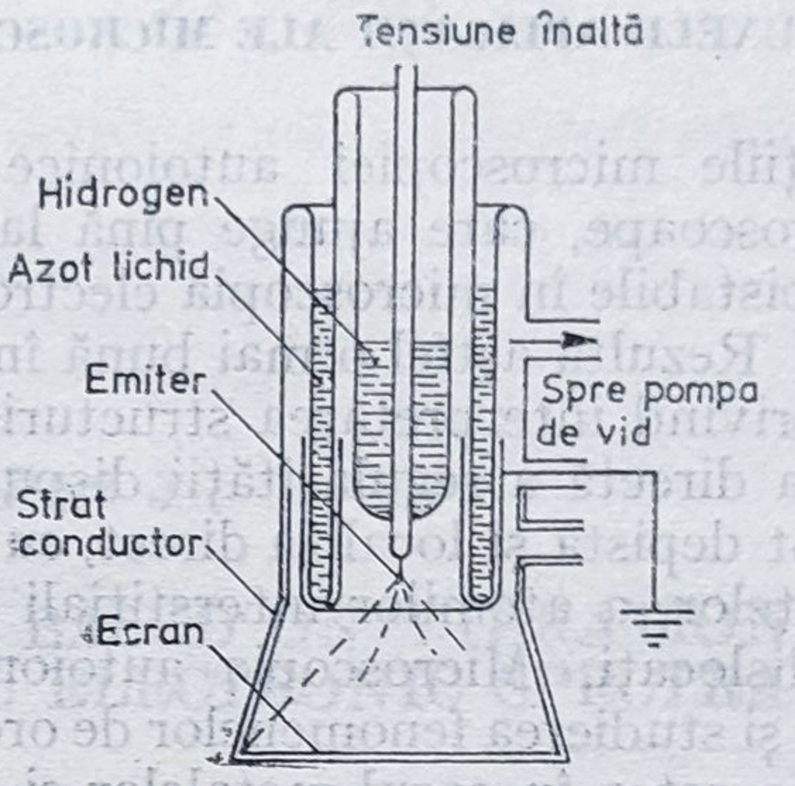


Fig. 5.54. — Schemă simplificată a microscopului autoionic.

dorită; din ecranul fluorescent, E, pe care se formează imaginea mult mărită a vîrfului emițător (aproximativ 300 000 ori) și care folosește ca substanță luminescentă acidul fosforic în strat subțire; din sistemul de răcire a vîrfului emițător, format dintr-o baie de heliu sau hidrogen lichid și o baie de azot lichid.

Mecanismul de formare a imaginii este în general simplu. Atomii sau moleculele de gaz care sosesc în vecinătatea vîrfului, ce se află la un potențial pozitiv, sînt ionizați, fie în timp ce se precipită asupra vîrfului, fie în timpul procesului de desorbție. În același timp apare și un proces de emisie de ioni din atomii care constituie suprafața vîrfului emițător, fenomen numit evaporare în cîmp. Ionii rezultați, urmînd liniile de forță ale cîmpului electric, sînt accelerați în direcția ecranului, ce se află la un potențial negativ, producînd o imagine mult mărită a zonei ionizate. Probabilitatea pentru ca atomii și moleculele gazului să fie ionizate este o funcție de cîmp, a cărui distribuție în vecinătatea vîrfului depinde de distribuția atomilor ce-l compun, considerîndu-se că suprafețele echipotențiale constituie un ansamblu de emisfere centrate pe atomii de la suprafața vîrfului. Atomii izolați, avînd vecini apropiați, provoacă o anizotropie puternică a cîmpului, față de anizotropia mult mai redusă produsă de atomii grupați pe planele cristaline cu densitate mare. La pragul de excitare al cîmpului, în imaginea formată, atomii izolați apar sub forma unui număr discret de pete luminoase de foarte înaltă rezoluție iar cei grupați nu apar deloc; pentru tensiuni puțin superioare pragului de excitație al cîmpului alături de ionii izolați apar și unele pachete de ioni grupați; pentru tensiuni și mai înalte imaginea în ansamblul ei își pierde claritatea întunecîndu-se.

Rezoluția depinde de mai mulți factori care sînt dificil de împăcat. Astfel, ionii care participă la formarea imaginii trebuie să fie animați de o viteză axială ridicată și de o viteză transversală cît mai mică, ionizarea trebuie să aibă loc cît mai aproape de suprafața vîrfului emițător, iar contrastul trebuie să fie cît mai ridicat, ceea ce implică ca și anizotropia zonei de ionizare să fie, de asemenea, cît mai ridicată.

Prima și a doua condiție implică o temperatură cît mai joasă posibil, compatibilă cu o bună degazare a suprafeței și o tensiune acceleratoare ridicată, iar cea de a treia condiție implică o limitare a valorii cîmpului. Utilizînd

atmosferă de heliu, condițiile cele mai favorabile corespund temperaturii de 20 K, cînd coeficientul de acomodare a atomilor de heliu la suprafața vîrfului emițător este optim. Puterea de rezoluție atinge în acest caz 3 Å astfel că sînt vizibili atomi diferiți ai rețelei cristalografice.

5.6.4.2. UNELE APLICAȚII ALE MICROSCOPIEI AUTOIONICE

Aplicațiile microscopiei autoionice decurg în special din rezoluția acestor microscoape, care ajunge pînă la 3 Å, permițînd evidențierea unor detalii nedepistabile în microscopia electronică curentă ce oferă o rezoluție de numai 20 Å. Rezultă astfel o mai bună înțelegere a mecanismului de formare a imaginii privind interpretarea structurilor complexe ale defectelor în rețea și observarea directă a regularității dispunerii atomilor în rețeaua cristalină. Astfel, se pot depista și localiza direct, cu mare precizie, defectele cristaline de genul vacanțelor, a atomilor interstițiali și substituționali cît și a grupurilor de atomi dislocați. Microscopia autoionică este deosebit de utilă atît în evidențierea și studierea fenomenelor de ordonare cît și a proceselor de ordine-dezordine din rețea în cazul metalelor și al aliajelor. Pot fi studiate, de asemenea, fenomenele de creștere a metalelor cu punct de topire ridicat, defectele de rețea de tipul dislocațiilor liniare și elicoidale cît și diversele transformări de fază ce apar în urma diverselor tratamente termomecanice.

BIBLIOGRAFIE

1. Bally, D., *Metode fizice în studiul corpului solid*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1966.
2. Colan, H., Filipescu, M., Bicsak, E., *Studiul metalelor*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1968.
3. Freund, H., *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Umshan Verlag, Frankfurt Main, 1957.
4. Gîdea, Suzana și colab., *Îndrumar de laborator pentru metalurgie fizică*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1967.
5. Glazunov, V., *Métallographie*, Dunod, Paris, 1951.
6. Habraken, L., de Brouwer, L.J., *Bases de la métalographie*, Dunod, Paris, 1968.
7. Hall, E.E., *Introduction to electron microscopy*, McGraw Hill, New York, 1953.
8. Heindenreih, D. R., *Fundamentals of transmission electron microscopy*, Interscience Publishers, New York, 1964.
9. Magnan, C., *Traité de microscopie électronique*, Hermann, Paris, 1961.
10. Michel, K., *Die Mikrophotographie*, Springer Verlag, Wien, 1957.
11. Nestler, C.G., *Einfuhrung in die Elektronenmetallographie*, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1961.
12. Nitzsche, K., *Werkstoffprufung von Metallen*, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1969.
13. Picht, J., Heydenreich, J., *Einjuhrung in die Elektronenmikroskopie*, VEB Verlag Technik, 1966.
14. Pop, I. și colab., *Structura corpului solid*, Edit. Academiei, București, 1971.
15. Ross, A., *Précis de métallographie appliquée*, Dunod, Paris, 1951.
16. Schumann, H., *Metalurgia fizică* (traducere din limba germană), Edit. tehnică, București, 1964.
17. Wyckoff, G.W.R., *Electron Microscopy Technique and Applications*, Interscience, New York, 1949.

CONTENTS

Part 3

SPECTRAL METHODS BASED ON VIBRATIONAL AND ROTATIONAL ELECTRONIC SPECTRA

3.1. ABSORPTION SPECTROSCOPY IN INFRA-RED FIELD AND RAMAN SPECTROSCOPY 11

3.1.1. Forms of motion in molecules. Definition of the energy of a molecule and principal patterns of molecular spectra 11
3.1.2. General laws for rotational spectra 13
3.1.3. General laws for vibrational-rotational spectra 18
3.1.4. Vibration of polyatomic molecules. Free vibrations. Natural vibration frequency 24
3.1.5. Molecular bonds of the donor-acceptor type in vibrational spectra. Structural correlations 29
3.1.6. Instrumental techniques for absorption spectroscopy in IR 38
3.1.7. Description of some atomic groups having characteristic vibration bands 41
3.1.8. Main stages of the structural analysis by means of IR spectra 46
3.1.9. Determination of some molecular parameters by use of Raman's diffusion spectra 50
References 59

3.2. ABSORPTION AND EMISSION SPECTROSCOPY IN VISIBLE AND ULTRAVIOLET FIELDS 59

3.2.1. Electronic absorption and emission bands of complex molecules 59
3.2.2. Correlation between electronic spectra and structure of organic molecules. Chromophors and autochroms 70
3.2.3. Methods for determining the transition probabilities and intensity of vibrations 74
3.2.4. Determination of dipole moments by use of the electronic band shift method 82
3.2.5. Method for obtaining and processing fluorescence spectra. Characteristic values 84
3.2.6. Relationship between polarization spectra, absorption spectra and structure of the molecule 88
3.2.7. Determination of some parameters defining the solvent molecule by use of the study of rotation depolarization of the solvent-inhering molecule fluorescence 91
References 94

3.3. MICROWAVE SPECTROSCOPY 95

3.3.1. Rotational motion of molecules in the gaseous state. Structural correlations 95

3.3.2. General characteristics of Zeeman's and Stark's effects 96
3.3.3. Instrumental techniques for the study of microwave spectra 100
References 102

Part 4

DIFFRACTION METHODS USED IN STRUCTURAL ANALYSIS

4.1. METHODS BASED ON X-RAY DIFFRACTION 103

4.1.1. Production and properties of X-rays 103
4.1.2. Conditions for X-ray diffraction 117
4.1.3. Intensity of diffraction lines 122
4.1.4. Structural analysis of monocrystals 128
4.1.5. Structural analysis of polycrystals 148
4.1.6. Study of non-crystalline material 170
References 171

4.2. ELECTRON-DIFFRACTION APPROACH OF THE STRUCTURE . . 172

4.2.1. Electron diffraction 172
4.2.2. Experimental method applied to electron diffraction 173
4.2.3. Interpretation of electron diffraction images 174
4.2.4. Applications of the electron-diffraction approach 177
References 177

4.3. NEUTRON DIFFRACTION 178

4.3.1. Occurrence of neutron diffraction 178
4.3.2. Experimental techniques for neutron diffraction 182
4.3.3. Study of magnetic structures 183
References 185

Part 5

OTHER PHYSICAL METHODS FOR STRUCTURAL ANALYSIS

5.1. DIELECTRIC SPECTROSCOPY 187

5.1.1. Generals 187
5.1.2. Physical definition of dielectric parameters 188
5.1.3. Theories on the nature of electric dipoles 191
5.1.4. Dielectric spectra 192
5.1.5. Dielectric phenomena occurring in the structure of dielectric spectra . . 196
5.1.6. Experimental techniques used in dielectric spectroscopy 197
5.1.7. Applications of dielectric spectroscopy 202
5.1.8. Dielectric spectroscopy in polymers 205
References 207

5.2. DIFFUSION OF LIGHT 208

5.2.1. Elastic small-particle diffusion 209
5.2.2. Elastic large-particle diffusion. Polymer solutions 212
5.2.3. Experimental aspects 213
References 214

5.3. ELECTRON SPECTROSCOPY METHODS 214

5.3.1. Classification of electron spectroscopy methods 214
5.3.2. Structure and dynamics of the solid body surface 216
5.3.3. Main building characteristics of electron spectrometers 219
References 221

5.4. MÖSSBAUER SPECTROMETRY 222

5.4.1. Mössbauer effect 222
5.4.2. Basic scheme of a Mössbauer spectrometer 224
5.4.3. Mössbauer spectra and their interpretation 225
References 227

5.5. MASS SPECTROMETRY 228

5.5.1. Introduction 228
5.5.2. Apparata used in mass spectrometry 228
5.5.3. Types of ions and fragmentation rules 234
5.5.4. Mass spectra and characteristic peaks 240
5.5.5. Applications of mass spectrometry 244
References 250

5.6. MICROSCOPIC METHODS FOR STRUCTURAL ANALYSIS . . . 251

5.6.1. Generals 251
5.6.2. The metallographic microscope 251
5.6.3. The electric microscope 255
5.6.4. The autoionic microscope 260
References 262

СОДЕРЖАНИЕ

Часть третья

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВИБРИРОВАНИЯ И ВРАЩЕНИЯ

3.1. СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИР И СПЕКТРОСКОПИЯ РАМАН; 11

3.1.1. Формы движения в молекулах. Определение энергии молекулы и основные типы молекулярных спектров 11
3.1.2. Общие закономерности в спектрах вращения 13
3.1.3. Общие закономерности в спектрах колебания-вращения 18
3.1.4. Полиатомные молекулярные колебания. Нормальные колебания. Характерные частоты 24
3.1.5. Проявление молекулярных взаимодействий типа донора-акцептора в спектрах колебания. Структурные корреляции 29
3.1.6. Инструментальная техника в спектроскопии поглощения в ИР . . 38
3.1.7. Описание атомных групп, имеющих полосы характерных колебаний 41
3.1.8. Основные этапы в осуществлении структурных анализов на планке спектров ИР 46
3.1.9. Определение некоторых молекулярных параметров с использованием диффузных спектров Рамана 50
Литература 59

3.2. СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ В ОБЛАСТИ ВИДИМЫХ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ 59

3.2.1. Электронные диапазоны поглощения и испускания комплексных молекул 59
3.2.2. Корреляция электронных спектров со структурой органических молекул. Хромофоры и ауксохромы 70
3.2.3. Методы определения вероятностей перехода и силы колебаний . . 74
3.2.4. Определение моментов диполя посредством метода перемещения электрических диапазонов 82
3.2.5. Методика получения и обработки спектров флюоресценции. Характерные величины 84
3.2.6. Взаимосвязь между спектрами поляризации, поглощения и структурой молекулы 88
3.2.7. Определение ряда параметров молекулы растворителя методом изучения деполяризации вращения флюоресценции растворяемой молекулы 91
Литература 94

3.3. СПЕКТРОСКОПИЯ МИКРОВОЛН 95

3.3.1. Вращательное движение молекул в газовом состоянии. Структурные корреляции 95
3.3.2. Общие характеристики эффектов Зимана и Старка 96
3.3.3. Инструментальная техника для изучения спектров микроволн. 100
Литература 102

Часть четвертая

МЕТОДЫ ДИФРАКЦИИ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

4.1. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ 103

4.1.1. Образование и свойства рентгеновских лучей 103
4.1.2. Условия для дифракции рентгеновских лучей 117
4.1.3. Интенсивность дифракционных линий 122
4.1.4. Структурный анализ монокристаллов 128
4.1.5. Структурный анализ поликристаллов 148
4.1.6. Исследование некристаллических материалов 170
Литература 171

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПУТЕМ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ 172

4.2.1. Дифракция электронов 172
4.2.2. Экспериментальный метод в дифракции электронов 173
4.2.3. Интерпретация изображений дифракции электронов 174
4.2.4. Применения анализа путем дифракции электронов 177
Литература 177

4.3. ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ 178

4.3.1. Образование дифракции нейтронов 178
4.3.2. Экспериментальная техника в дифракции нейтронов 182
4.3.3. Исследование магнитных структур 183
Литература 185

Часть пятая

ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

5.1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ 187

5.1.1. Общие понятия 187
5.1.2. Физическое определение диэлектрических параметров 188
5.1.3. Теории относительно природы электрических диполей 191
5.1.4. Диэлектрические спектры 192
5.1.5. Диэлектрические явления, происходящие в структуре диэлектрических спектров 196
5.1.6. Экспериментальная техника в диэлектрической спектроскопии . 197
5.1.7. Использования диэлектрической спектроскопии 202
5.1.8. Диэлектрическая спектроскопия в полимерах 205
Литература 207

5.2. СВЕТОРАССЕЯНИЕ 208

5.2.1. Упругое светорассеяние на мелких частицах 209
5.2.2. Упругое светорассеяние на крупных частицах. Полимерные растворы 212

5.2.3. Экспериментальные аспекты 213
Литература 214

5.3. МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОНОВ 214

5.3.1. Классификация методов спектроскопии электронов 214
5.3.2. Структура и динамика поверхности твердого тела 216
5.3.3. Основные характеристики конструктивные спектрометров электронов 219
Литература 221

5.4. СПЕКТРОМЕТРИЯ МЁССБАУЭРА 222

5.4.1. Эффект Мёссбауэра 222
5.4.2. Принципиальная схема спектрометра Мёссбауэра 224
5.4.3. Спектры Мёссбауэра и их интерпретация 225
Литература 227

5.5. СПЕКТРОМЕТРИЯ МАССЫ 228

5.5.1. Введение 228
5.5.2. Аппаратура, используемая в спектроскопии массы 228
5.5.3. Типы ионов и правила фрагментирования 234
5.5.4. Спектры массы и характерные пики 240
5.5.5. Применения спектрометрии массы 244
Литература 250

5.6. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА 251

5.6.1. Общие сведения. 251
5.6.2. Металлографический микроскоп 251
5.6.3. Электронный микроскоп 255
5.6.4. Автоионный микроскоп 260
Литература 262